N° d'ordre : 73-202

# THESE

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

par

René BESSON

## APPLICATION DE RADICAUX NITROXYDES STABLES EN SOLUTION A LA MAGNETOMETRIE DES CHAMPS FAIBLES

Soutenue le 8 octobre 1973 devant la Commission d'Examen

| | | |
|---|---|---|
| MM. | M. SOUTIF | Président |
| | Y. AYANT | Examinateurs |
| | A. RASSAT | |
| | G. BONNET | |
| | A. SALVI | |

N° d'ordre : 73-202

# THESE

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

par

**René BESSON**

# APPLICATION DE RADICAUX NITROXYDES STABLES EN SOLUTION A LA MAGNETOMETRIE DES CHAMPS FAIBLES

Soutenue le 8 octobre 1973 devant la Commission d'Examen

| | | |
|---|---|---|
| MM. | M. SOUTIF | Président |
| | Y. AYANT | Examinateurs |
| | A. RASSAT | |
| | G. BONNET | |
| | A. SALVI | |

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

# APPLICATION DE RADICAUX NITROXYDES STABLES EN SOLUTION A LA MAGNETOMETRIE DES CHAMPS FAIBLES

Monsieur le Professeur M. SOUTIF, Président de l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je l'en remercie vivement.

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Informatique, dirigé par Monsieur M. CORDELLE. Je lui suis reconnaissant de m'avoir autorisé à présenter ce mémoire qui est le résultat de mes travaux dans ce domaine.

Je tiens à remercier Monsieur Y. AYANT, Professeur à la Faculté des Sciences, pour l'appui qu'il m'a accordé et pour l'intérêt qu'il a manifesté à ce travail. Par des exemples simples et précis, il a su me montrer comment les notions abstraites de la physique théorique s'appliquent dans le domaine expérimental.

Que Monsieur A. RASSAT, Professeur à la Faculté des Sciences, accepte ici l'expression de ma reconnaissance. Ses conseils éclairés ont permis d'utiliser au mieux les radicaux libres qu'il a mis à notre disposition.

Monsieur G. BONNET, Professeur à la Faculté des Sciences, a été pour moi, depuis longtemps, un guide précieux. J'ai toujours trouvé auprès de lui encouragements et conseils. Qu'il veuille bien trouver ici le gage de mon amitié et une gratitude profonde.

Monsieur A. SALVI, Chef de la Division de Magnétométrie du CEN Grenoble, à laquelle j'appartiens, a su, par sa grande compétence, ses qualités de coeur et son esprit intuitif, créer autour de lui une ambiance de travail très favorable. Je le remercie pour son amicale sollicitude. Ce travail lui doit beaucoup.

Mes remerciements vont également à Madame R. BRIERE, à Messieurs R. CHIARELLI, A. JEUNET, H. LEMAIRE, P. REY, du Laboratoire de Chimie Organique Physique, pour l'efficace collaboration dont ils ont toujours fait preuve.

J'ai pu apprécier, durant de nombreuses années, l'esprit d'équipe qui anime notre laboratoire. Que Messieurs G. BERNERD, M. BOF, A. DUMONT, H. GLENAT, J.P. KRAUT, P. LEMERCIER, F. ROBACH, ainsi que tous mes autres camarades de travail, veuillent bien accepter mes remerciements pour le concours qu'ils m'ont apporté.

Page

INTRODUCTION ..... 1

CHAPITRE I ..... 3

. Le champ magnétique terrestre ..... 3
. Méthodes de mesure des champs magnétiques faibles par Résonance Magnétique Nucléaire ..... 4

CHAPITRE II ..... 7

. Magnétisme nucléaire ..... 7
. Etat d'équilibre ..... 8
. Niveaux d'énergie. Population. Polarisation ..... 9
. Relation de LARMOR ..... 10
. Résonance Magnétique Nucléaire ..... 11
. Relaxation ..... 13
. Polarisation dynamique. Effet OVERHAUSER-ABRAGAM ..... 14
. Niveaux d'énergie d'un radical libre nitroxyde ..... 16
. Facteur de polarisation ..... 19

CHAPITRE III ..... 23

SPECTROMETRE POUR CHAMPS MAGNETIQUES FAIBLES ..... 23

. Généralités. Conditions de mesure. Schéma synoptique ..... 23
. Sonde de mesure ..... 27
. Electronique du spectromètre ..... 34

CHAPITRE IV ..... 45

. Généralités ..... 45
. Radicaux libres testés ..... 47
. Paramètres liés à la polarisation dynamique. Choix des solvants ..... 47
. Préparation de la solution ..... 50
. Désoxygénation ..... 51
. Deutériation des radicaux ..... 55

Page

CHAPITRE V ..... 57

MESURES EFFECTUEES SUR LES SOLUTIONS ..... 57

- CHAMP MAGNETIQUE ELEVE ..... 57

. Effets dus aux solvants ..... 58
. Mesure des largeurs de raies ..... 61

- CHAMP MAGNETIQUE FAIBLE ..... 63

. Mesures effectuées ..... 64
. Choix des radicaux ..... 65
. Etude des radicaux en solution ..... 67
- Sel de FREMY dans l'eau ..... 67
- TANO dans différents solvants ..... 73

. Utilisation du dimétoxyéthane dans la sonde à double effet. Superposition des fréquences ..... 73
. Deutériation du TANO. Gain de la deutériation ..... 76
- TANO deutérié dans différents solvants ..... 81

. Evolution du signal nucléaire avec la température ..... 83
. TANO dans des solvants fluorés ..... 84
. DTBN dans différents solvants ..... 86
. Deutériation du DTBN. Gain de la deutériation ..... 87

- FACTEUR DE POLARISATION RELATIF ..... 89

- CROISEMENT DE FREQUENCE ..... 91

CONCLUSIONS ..... 99

REFERENCES ..... 101

# CHAPITRE I

## LE CHAMP MAGNETIQUE TERRESTRE.

## MAGNETOMETRES A CHAMPS FAIBLES.

# CHAPITRE I

## LE CHAMP MAGNETIQUE TERRESTRE.

La mesure de la valeur absolue du champ magnétique terrestre, ainsi que la détection de ses plus faibles variations, avec une précision toujours croissante, présente pour les géophysiciens un très grand intérêt.

En effet, les mesures du champ magnétique terrestre et leurs analyses se poursuivent depuis 1600 environ. Des observatoires, de plus en plus nombreux, situés en différents points du globe, enregistrent constamment la valeur de l'intensité du champ, de ses variations, et de ses composantes avec des méthodes d'investigations de plus en plus perfectionnées.

Les géophysiciens utilisent les données relatives au champ magnétique terrestre pour améliorer les techniques relatives à la recherche des minerais, du pétrole, etc ... La détection de faibles anomalies magnétiques peut rendre de grands services à certaines branches d'activités, par exemple : la détection d'épaves ferromagnétiques en mer, de victimes d'avalanches, les applications militaires.

Des mesures magnétiques précises dans l'ionosphère permettent de mieux connaître les paramètres liés à la propagation des ondes électromagnétiques dans cette zone.

De plus, le domaine d'application de telles mesures s'est étendu de la surface de notre globe à son environnement avec l'avènement des fusées spatiales et des satellites.

Le champ magnétique terrestre est de faible intensité. La valeur de cette dernière est d'environ 0,25 gauss à l'équateur et va croissant, jusqu'à atteindre 0,7 gauss aux pôles. Le vecteur représentatif de ce champ, pratiquement horizontal à l'équateur, s'incline de plus en plus vers le sol au fur et à mesure que la latitude augmente ; en France cette inclinaison vaut environ 60°.

Le lecteur intéressé trouvera dans les références [1], [2], [3], [4], de nombreuses données relatives au champ magnétique terrestre et, pour plus de détails, il pourra se référer aux ouvrages plus importants de S. CHAPMAN et de J. BARTELL [5], [6].

L'apparition, puis l'application des méthodes sélectives de la Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.) aux problèmes liés à la mesure des champs magnétiques faibles, va connaître à partir de 1945-1946 une évolution rapide.

# INTRODUCTION

L'extension aux liquides de l'effet OVERHAUSER, par A. ABRAGAM, qui a utilisé les avantages apportés par la structure hyperfine d'un radical libre en solution, le SEL de FREMY, a jeté les bases du développement d'une nouvelle classe de magnétomètres à haute sensibilité : le magnétomètre à Résonance Magnétique Nucléaire avec Polarisation Dynamique des noyaux.

Sous l'impulsion de A. SALVI, ce magnétomètre allait être définitivement mis au point au sein du Laboratoire d'Electronique et de Technique de l'Informatique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, et devenir l'appareil de mesure à hautes performances que nous connaissons actuellement.

La création, par A. RASSAT et ses collaborateurs du Laboratoire de Chimie Organique Physique, de radicaux nitroxydes stables, remplaçant avantageusement l'instable SEL de FREMY, a également été un facteur important dans l'évolution du magnétomètre.

Ce mémoire présente les travaux qui ont été nécessaires afin de doter la sonde du magnétomètre de solutions lui permettant d'être opérationnelle, c'est-à-dire :

- de fonctionner dans une gamme de température s'étendant de -40 à 75°C,
- de délivrer un signal nucléaire suffisant pour autoriser une oscillation correcte,
- quelle que soit l'orientation de l'axe de la sonde dans le champ magnétique terrestre,
- dans une gamme de valeurs de ce champ magnétique relativement étendue, afin de limiter les réglages du magnétomètre.

Les mesures effectuées ont eu pour but essentiel de sélectionner le radical libre le mieux approprié à ce genre d'application et de déterminer quels seraient les solvants opérationnels donnant le meilleur coefficient de polarisation dynamique.

Ramener la mesure d'un champ magnétique à celle d'une fréquence est la caractéristique fondamentale de tous les appareils basés sur la Résonance Magnétique, Nucléaire ou Electronique.

La relation de LARMOR : $\omega_o = \gamma H_o$

permet de lier la valeur de l'intensité du champ magnétique à celle d'une fréquence ($\omega = 2\pi\nu$) par l'intermédiaire d'une constante $\gamma$, rapport gyromagnétique d'un noyau atomique (ou d'un électron) qui a été mesuré avec une très grande précision. Grâce aux hautes performances des oscillateurs à quartz thermostatés, à leur très faible dérive, aux progrès des circuits électroniques associés, il est possible d'obtenir une grande précision dans la mesure de la fréquence.

METHODES DE MESURE DES CHAMPS MAGNETIQUES FAIBLES PAR R.M.N.

L'évolution des diverses techniques rattachées à la Résonance Magnétique Nucléaire est jalonnée par la réalisation de nombreux appareils, ayant chacun qualités et défauts. Elle a conduit à la mise au point d'une classe de magnétomètres à "Haute Sensibilité", dont celui construit au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, qui est un des plus performants.

Une étude théorique très approfondie des méthodes de mesure des champs magnétiques faibles utilisant des noyaux atomiques polarisés a été faite par G. BONNET dans sa thèse [7]. Une "mise au point" relative à ces techniques, rédigée par A. BLAQUIERE, G. BONNET, P. GRIVET [8], permet un survol rapide et complet du problème et l'on y trouve une abondante documentation, ainsi que dans les références [9], [10].

Un tour d'horizon succinct des magnétomètres à R.M.N., pour champs magnétiques faibles, qui ont vu le jour au cours de l'époque 1957-1970 fera ressortir les difficultés liées à la mise en oeuvre de ces procédés.

- Utilisation de la Résonance Magnétique Nucléaire seule.

Le spectromètre à champ magnétique faible, réalisé à Genève par G. HOCHSTRASSER [11], peut également être utilisé en magnétomètre, le champ directeur étant le champ magnétique terrestre. Aucune forme de polarisation des noyaux n'est utilisée. Mais cela conduit à une sonde de volume important et à un grand coefficient de qualité du bobinage d'induction nucléaire, limitant ainsi la plage de fonctionnement et les conditions d'utilisation.

- Appareils à précession libre.

Le type de cet appareil est celui construit par VARIAN [12]. On utilise là une prépolarisation $\pi/2$, créée par un champ magnétique nettement plus élevé que celui à mesurer et dont l'orientation lui est perpendiculaire. Le champ de polarisation est brusquement coupé et l'on mesure alors la fréquence de précession d'une tension à décroissance exponentielle induite dans une bobine.

La mesure est donc discontinue, l'énergie nécessaire à la création du champ de polarisation est relativement importante. Ces deux facteurs limitent les utilisations possibles d'un tel magnétomètre. On citera parmi les autres réalisations celui de Y. BACONNIER [13], construit au CEN Grenoble.

- MASER à courant liquide.

Les protons d'un courant liquide, de l'eau en général, sont polarisés dans un champ magnétique élevé. Un traitement approprié de l'aimantation nucléaire macroscopique amène comme précédemment une mesure de la fréquence de précession des protons dans le champ magnétique à mesurer. Cet appareillage peut se transformer en oscillateur à réaction. Ses performances en tant que magnétomètre sont limitées par un entraînement de fréquence assez important et par le champ de fuite de l'électro-aimant. C'est un appareil de laboratoire [14], [15].

- MASER "ABRAGAM-SOLOMON-FREYCENON".

La première application de l'effet OVERHAUSER-ABRAGAM à la réalisation d'un magnétomètre du type MASER. Les auteurs utilisent le radical libre "Sel de FREMY" en solution dans l'eau, afin d'effectuer une polarisation dynamique des protons et bénéficier ainsi d'une amplification importante du signal nucléaire [16], [17]. Le sens de la résultante macroscopique est tel que le système de spins est à même de fournir de l'énergie, donc d'osciller. (Effet MASER).

Cependant, le coefficient de qualité du bobinage d'induction nucléaire demeure toujours nécessairement important et la plage de fonctionnement est restreinte. De plus l'instabilité du radical libre, le fait qu'il ne soit soluble que dans l'eau ne pouvaient conduire à un appareil vraiment opérationnel en toute circonstance.

- Magnétomètre à précession libre avec pompage électronique.

L'apport de la polarisation dynamique à un magnétomètre à précession libre classique a été étudié par G. BONNET et P. SERVOZ-GAVIN [18] ainsi que par A. ROCHET [19]. Malgré l'amélioration des performances, la mesure restant discontinue, cet appareil n'a pas été développé.

- Magnétomètre à pompage optique.

Les techniques du pompage optique, découvertes par A. KASTLER [20], développées par plusieurs chercheurs [21], [22], ont abouti à la réalisation d'un magnétomètre de grande sensibilité. Toutefois la mise en oeuvre de ces techniques, plus complexes que celles du pompage électronique, conduit actuellement à des appareils coûteux.

- Magnétomètre à pompage électronique du CEN Grenoble.

A partir des avantages certains apportées par la polarisation dynamique, utilisant l'effet OVERHAUSER-ABRAGAM, A. SALVI [23], en modifiant le système d'entretien de l'oscillateur MASER de SOLOMON-FREYCENON, réussira à mettre au point un magnétomètre alliant les avantages du MASER sans en avoir les inconvénients.

Le transducteur champ-fréquence est constitué par un bobinage entourant une cavité dans laquelle est placé un échantillon liquide dans lequel se produira l'effet nucléaire en présence du pompage électronique. Le coefficient de qualité (facteur Q) du bobinage peut être faible, limitant ainsi à une très faible valeur l'effet d'entraînement de fréquence, et ceci dans une gamme de mesure très large. L'aimantation nucléaire tournante, dont la valeur est considérablement augmentée par la polarisation dynamique, induit dans le bobinage une tension qui, après amplification sera correctement réinjectée sur ce même bobinage.

A. SALVI a ainsi réalisé un auto-oscillateur où seule l'énergie issue de la résonance des noyaux de l'échantillon permet un couplage entre l'excitation de la résonance et la réception du signal nucléaire, d'où l'appellation de "filtre nucléaire" utilisée quelquefois. Les paramètres agissant sur le taux de réinjection sont faciles à régler, puisqu'il s'agit du gain de l'amplificateur placé dans la "boucle" et des conditions de phase à respecter.

Afin d'utiliser au mieux les techniques mises en jeu dans un tel appareillage, un bref rappel de quelques notions théoriques est nécessaire.

# CHAPITRE II

MAGNETISME NUCLEAIRE.

ETAT D'EQUILIBRE.

NIVEAUX D'ENERGIE. POPULATIONS. POLARISATION.

RELATION DE LARMOR.

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

RELAXATION.

POLARISATION DYNAMIQUE.

# CHAPITRE II

## MAGNETISME NUCLEAIRE.

Par l'étude des caractéristiques magnétiques macroscopiques de certains matériaux, les chercheurs ont peu à peu découvert les propriétés magnétiques fondamentales des porteurs élémentaires (électrons-noyaux, ...). Des déductions, issues de l'analyse des spectres optiques, ont fait admettre que certains noyaux, tournant sur eux-mêmes, possèdent donc un moment cinétique $\vec{a}$. Ce moment s'exprime en unités $\frac{h}{2\pi} = \hbar$

$$\vec{a} = \frac{h}{2\pi}\vec{I} = \hbar\vec{I} \qquad h = \text{Constante de PLANCK.}$$

$\vec{I}$ est le vecteur spin nucléaire ; son carré, $\vec{I}^2$, ne peut prendre que des valeurs quantifiées données par la formule :

$$\vec{I}^2 = I\,(I+1)$$

dans laquelle I peut être égal à : 0, $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$, .....

I est le spin (numérique) du noyau.

Ce mouvement de rotation, entraînant des charges électriques, fait apparaître un moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}$, qui est lié à $\vec{a}$ par la relation :

$$\vec{\mu} = \gamma\vec{a} = \gamma\hbar\vec{I}$$

$\gamma$ est le rapport gyromagnétique, caractéristique fondamentale du noyau considéré, pouvant être positif ou négatif suivant les signes relatifs de $\vec{\mu}$ et de $\vec{I}$.

La valeur numérique du moment magnétique d'un noyau est donnée par le nombre algébrique :

$$\mu = \gamma\hbar I$$

L'ensemble de ces porteurs de moment magnétique créent un paramagnétisme nucléaire macroscopique, identique à celui produit par les électrons, mais beaucoup plus petit. On peut calculer la susceptibilité nucléaire en appliquant la formule de LANGEVIN, la contribution orbitale étant usuellement négligeable :

$$\chi = \frac{I+1}{I}\,\frac{N\mu^2}{3\,kT}$$

ou :

$$\chi = N \frac{I (I + 1)}{3 k T} \gamma^2 \hbar^2$$

Par exemple, pour les protons (noyaux de l'hydrogène) de l'eau, à 20°C. (293°K), on aura, avec : *

$$N = 6.7 . 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

$$I = 1/2$$

$$\gamma_H = 2,675 . 10^4 \text{ rad. sec.}^{-1} \text{ gauss}^{-1}$$

$$\chi = 3.4 .10^{-10}$$

Cette valeur est très faible, nettement plus faible que la susceptibilité diamagnétique qui est de l'ordre de $10^{-6}$ [24]. Le paramagnétisme nucléaire statique n'a pu être mesuré qu'en une seule occasion, lors d'une mesure à très basse température de la susceptibilité de l'hydrogène solide [25].

ETAT D'EQUILIBRE.

En l'absence de champ magnétique, l'orientation des moments magnétiques est aléatoire, régie par l'agitation thermique.

Un moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}$, placé dans un champ magnétique $\vec{Ho}$, acquiert une énergie magnétique :

$$Wm = - \vec{\mu} . \vec{Ho}$$

Il est intéressant de comparer, pour un noyau isolé, la valeur de l'énergie magnétique maximale à celle de l'agitation thermique kT.

Dans le cas d'un noyau d'hydrogène, de moment magnétique $\mu_H$, placé dans un champ magnétique de $10^4$ gauss, à la température ambiante (293°K), avec :

k = Constante de BOLTZMANN = $1,38 . 10^{-16}$ erg.degré$^{-1}$

$\mu_H$ = 2,8 $\mu_N$ = $1,4 . 10^{-23}$ erg.gauss$^{-1}$

$\mu_N$ = Magnéton nucléaire = $0,5 . 10^{-23}$ erg.gauss$^{-1}$

l'énergie d'agitation thermique sera :

$$kT = 4. 10^{-14} \text{ erg} = 4 . 10^{-21} \text{ joule}$$

alors que nous trouvons pour l'énergie magnétique maximale :

$$\mu_H H_o = 1,4 . 10^{-19} \text{ erg} = 1,4 . 10^{-26} \text{ joule}$$

ce qui conduit à un rapport :

$$\frac{\mu_H Ho}{kT} = 3,5 . 10^{-6}$$

L'énergie d'agitation thermique est donc très supérieure à celle communiquée à un noyau par un champ magnétique de $10^4$ gauss. $kT \gg \mu_H Ho$.

---

* Nous utiliserons, tout au long de ce mémoire, les unités électro-magnétiques CGS (UEMCGS). La pratique courante des laboratoires de magnétisme de l'Université de Grenoble, ainsi que ceux du CEN Grenoble ayant conservé l'usage de ce système, nous n'avons pas de raisons majeures pour en changer.

NIVEAUX D'ENERGIE. POPULATIONS. POLARISATION.

Considérons un noyau de spin $\vec{I}$ soumis à un champ magnétique continu $\vec{Ho}$. La direction de ce champ magnétique crée un axe de quantification et les orientations des projections Iz du vecteur spin $\vec{I}$ par rapport à cet axe détermineront différents niveaux énergétiques.

Pour un noyau d'hydrogène $H^1$, de spin I = 1/2, il n'y aura donc que deux orientations possibles de Iz, et il apparaît deux niveaux d'énergies, notés A et B sur la figure 1.

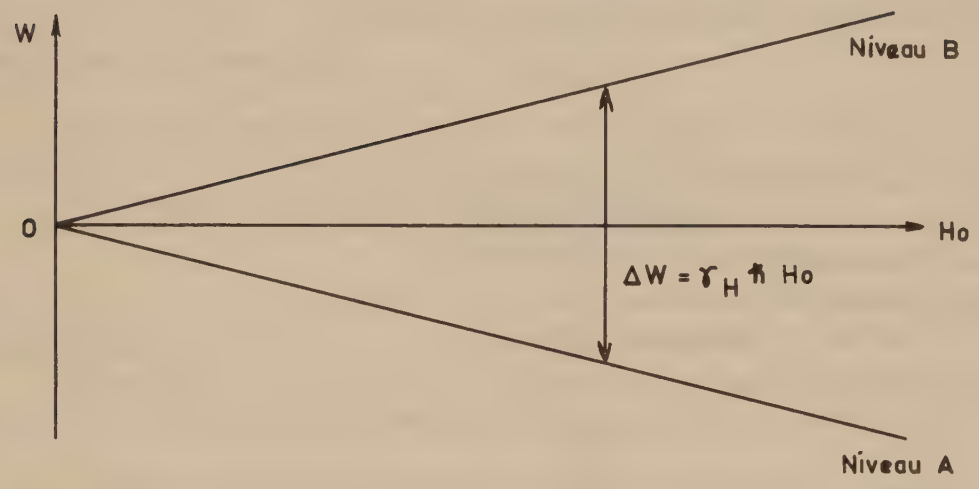
Le niveau A correspond à Iz = + 1/2

Le niveau B correspond à Iz = - 1/2

Les énergies correspondantes seront :

$$W_A = - \gamma_H H_o = - \gamma \hbar I Ho = - \frac{\gamma_H \hbar Ho}{2}$$

$$W_B = - \mu_H H_o = - \gamma_H \hbar I Ho = \frac{\gamma_H \hbar Ho}{2}$$




L'écart entre ces deux niveaux est :

$$\Delta W = W_B - W_A = \gamma_H \hbar Ho$$

$$\boxed{\Delta W = \gamma_H \hbar H_o}$$

La répartition des N noyaux constituant l'échantillon étudié va se faire entre ces deux niveaux.

A l'équilibre statistique, les populations des niveaux A et B sont, d'après la loi de BOLTZMANN, proportionnelles respectivement à :

$$\exp\left(-\frac{W_A}{kT}\right) \quad \text{et} \quad \exp\left(-\frac{W_B}{kT}\right)$$

ces deux quantités pouvant être approchées par les deux premiers termes du développement en série des exponentielles, soit :

$$1 - \frac{W_A}{kT} \quad \text{et} \quad 1 - \frac{W_B}{kT}$$

Les populations seront données par

$$N_A = \frac{N}{2} \left(1 + \frac{\mu\, Ho}{kT}\right)$$

$$N_B = \frac{N}{2} \left(1 - \frac{\mu\, Ho}{kT}\right)$$

de sorte que :

$$N_A + N_B = N$$

Pour les conditions usuelles d'expériences dans lesquelles nous évoluons, il est intéressant de fixer l'ordre de grandeur de la différence de population entre les deux niveaux.

Cette différence est donnée par :

$$N_A - N_B = N \frac{\mu Ho}{kT}$$

Prenons par exemple, un échantillon de 100 $cm^3$ d'eau placé dans un champ magnétique de 0,5 gauss, à la température ambiante. Le nombre de protons contenu dans cet échantillon se calcule à partir de la relation :

$$Np = np \cdot \frac{\rho}{m} \cdot N_{AV.} \cdot V.$$

avec :

np = nombre de protons par molécule,

$\rho$ = densité en grammes par centimètre cube,

m = masse moléculaire en grammes,

$N_{AV.}$ = nombre d'Avogadro,

V = volume en centimètre cube.

Soit, pour les 100 $cm^3$ :

$$Np = 6{,}7 \cdot 10^{24}$$

Le rapport $\mu H/kT$ vaut, pour les conditions ci-dessus fixées, $1{,}75 \cdot 10^{-10}$, ce qui conduit à :

$$N_A - N_B \simeq 1{,}2 \cdot 10^{15}$$

La polarisation étant définie par le rapport sans dimension :

$$p = \frac{N^+ - N^-}{N}$$

elle aura dans ce cas pour valeur :

$$p \simeq 1{,}8 \cdot 10^{-10}$$

RELATION DE LARMOR.

Un champ alternatif, contenant des photons d'énergie $\hbar\omega_o = h\nu_o$, peut induire des transitions entre les deux niveaux (avec absorption ou émission de photons), à condition que :

$$\hbar\omega_o = \Delta W$$

$$\hbar\omega_o = \gamma_H \hbar H_o$$

La relation fondamentale :

$$\omega_o = \gamma_H Ho$$

dite de LARMOR, relie la valeur du champ magnétique à la pulsation $\omega_o$ pour laquelle s'effectuent les transitions.

La valeur du rapport gyromagnétique du proton a été mesurée à plusieurs reprises [26]. La valeur admise internationalement (°) est celle mesuré par BENDER et DRISCOLL [27] :

$$\gamma_H = (2,67513 \pm 0,00002).\ 10^4 \text{ rad.sec.}^{-1}.\text{gauss}^{-1}.$$

Pour les 0,5 gauss du champ magnétique terrestre de nos latitudes, nous aurons pour fréquence : $\nu_o = \frac{\omega_o}{2\pi}$ :

$$\nu_o = 2129 \text{ hertz}$$

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

Un ensemble de noyaux doués d'un moment magnétique acquiert dans un champ magnétique continu $\vec{Ho}$ une aimantation $\vec{M}$, parallèle à $\vec{Ho}$ à l'équilibre statistique.

Cet ensemble répond également à la relation :

$$\vec{M} = \gamma \vec{A}$$

du même type que celle établie pour un noyau isolé. $\vec{A}$ représente alors le moment cinétique macroscopique, colinéaire et de même sens que $\vec{M}$.

Par le jeu d'une perturbation appropriée (champ alternatif, impulsion, ..) on peut écarter $\vec{M}$ de la direction de Ho. L'aimantation est alors soumise à un couple

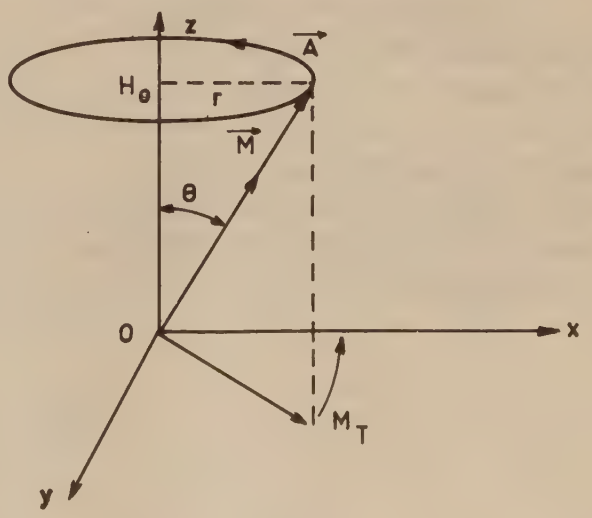
$$\vec{C} = \vec{M} \wedge \vec{Ho}$$

et le théorème du moment cinétique, appliqué à l'ensemble des noyaux, procure la relation :

$$\frac{d\vec{A}}{dt} = \vec{M} \wedge \vec{Ho}$$

donnant lieu à une précession de $\vec{M}$ autour de la direction de $\vec{Ho}$, avec une certaine vitesse angulaire $\omega_o$, ce qui donne à l'extrémité du vecteur $\vec{A}$ la vitesse : (Figure 2)

$$V_A = r\,\omega_o$$




(°) Assemblée Générale de l'"INTERNATIONAL UNION of GEODESY and GEOPHYSIC" XII° Assemblée Générale à Helsinski, Finlande, 1960.

D'autre part, le théorème du moment cinétique nous donne :

$$\left|\frac{d\vec{A}}{dt}\right| = v_A$$

et :

$$\left|\vec{M} \wedge \vec{H}_o\right| = M \cdot H_o \cdot \text{Sin } \theta$$

d'où :

$$r\,\omega_o = \gamma\, A\, H_o \text{ Sin } \theta$$

En remarquant que :

$$r = A \text{ Sin } \theta$$

on obtient :

$$\boxed{\omega_o = \gamma\, H_o}$$

relation de LARMOR déjà établie en utilisant le concept des transitions entre deux niveaux d'énergie.

La superposition d'un champ alternatif $\vec{H}_1$, perpendiculaire à $\vec{H}o$ provoque, lorsque sa fréquence est égale à $\frac{\omega_o}{2\pi}$, un phénomène de résonance qui écarte notablement $\vec{M}$ de la direction de $\vec{H}o$. Une composante $M_T$ de l'aimantation apparaît alors dans le plan XOY.

La variation de flux engendrée par $M_T$ pourra être détectée par une bobine judicieusement placée.

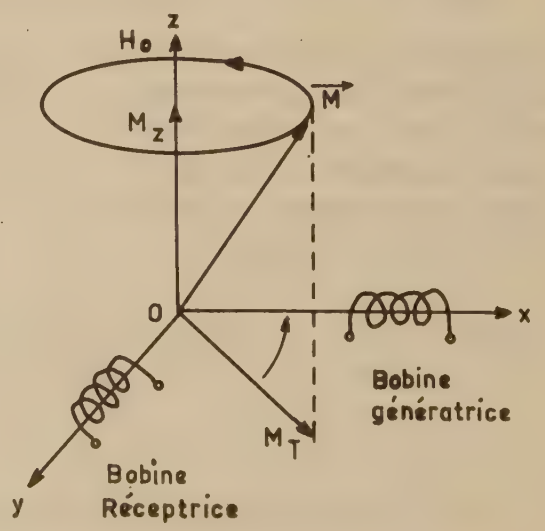
C'est le principe de l'expérience de BLOCH suivant lequel notre sonde de mesure est construite.

EXPERIENCE DE BLOCH.

La figure 3 montre la disposition des bobines d'après la méthode de BLOCH.

La bobine placée suivant OX produit un champ $H_1$ sin $\omega t$ pouvant être décomposé en deux champs tournants en sens inverse. Le mouvement de $\vec{M}$ va s'accrocher sur la composante de $H_1$ ayant le sens convenable. L'autre composante ayant pour effet de déplacer très légèrement la fréquence de résonance [28] (effet BLOCH-SIEGERT).

La bobine réceptrice est placée suivant OY de façon à être électriquement découplée de la bobine émettrice. Une tension, mesurable après amplification, apparaîtra à ses bornes lorsque la condition de résonance sera satisfaite, si l'aimantation Mo est suffisante.



.RELAXATION.

L'amplitude de la tension recueillie aux extrémités de la bobine réceptrice croît avec l'amplitude du champ $H_1$ jusqu'à atteindre une saturation.

Le champ $H_1$ fournit de l'énergie aux spins nucléaires. Le mouvement de l'aimantation, stationnaire, traduit l'existence d'une dépense d'énergie, caractérisée par deux "temps de relaxation", qui permet l'observation de la résonance [29], [30].

Temps de relaxation $T_1$ -

Le premier que l'on note $T_1$, détermine le temps d'établissement de la résultante macroscopique $\vec{M}o$ suivant Oz lorsqu'on applique brutalement le champ directeur $\vec{H}o$. Mz étant la composante de $\vec{M}o$ suivant Oz, elle atteindra sa valeur d'équilibre selon :

$$\frac{dMz}{dt} = - \frac{Mz - Mo}{T_1}$$

$T_1$ est appelé "temps de relaxation longitudinal", mais, caractérisant également les échanges d'énergie entre le système de spins et le réseau environnant, certains auteurs lui donnent le nom de "temps de relaxation spin-milieu".

Temps de relaxation $T_2$ -

Les conditions de résonance, c'est-à-dire d'apparition (ou de disparition) de l'aimantation transversale $M_T$, dans le plan XOy, ne s'établissent pas instantanément elles aussi. Les équations régissant l'évolution des composantes Mx et My seront caractérisées par un temps $T_2$, que l'on nommera pour cette raison "temps de relaxation transversal".

$$\frac{dMx}{dt} = - \frac{1}{T_2} Mx$$

$$\frac{dMy}{dt} = - \frac{1}{T_2} My$$

$T_2$ caractérise les échanges d'énergie entre spins eux-mêmes, sans altération de l'énergie totale du système, ayant pour effet de donner à ceux-ci la même phase à la résonance.

$T_2$ est également appelé "temps de relaxation spin-spin".

Chaque spin crée, au niveau de ses voisins, un champ magnétique qui vient s'ajouter vectoriellement au champ magnétique directeur. Du fait de cette action, chaque spin est soumis à un champ magnétique légèrement différent de celui auquel est soumis ses voisins. Il s'ensuit un élargissement de la raie de résonance dont la largeur $\Delta H$ est liée au temps $T_2$ par la relation :

$$T_2 = \frac{1}{\sigma \frac{\Delta H}{2}}$$

$\Delta H$ étant la largeur de la raie à mi-hauteur.

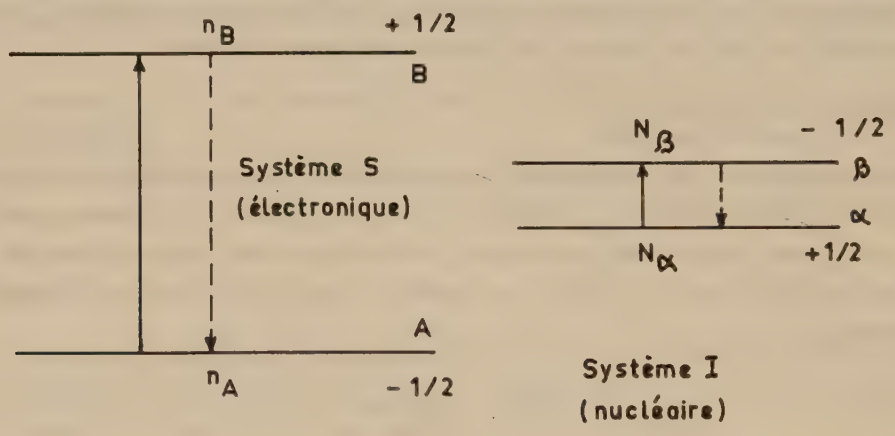
POLARISATION DYNAMIQUE.

Un magnétomètre basé sur le principe de la Résonance Magnétique Nucléaire ne saurait fonctionner correctement dans un champ magnétique aussi faible que le champ terrestre sans une certaine forme de polarisation des spins nucléaires. Sans cela, les signaux seraient bien trop faibles pour être détectés d'une façon convenable.

Il faut donc augmenter la différence de population entre les deux niveaux ZEEMAN nucléaires. Nous allons analyser très rapidement les effets OVERHAUSER et ABRAGAM amenant tous deux une polarisation dynamique.

1. Effet OVERHAUSER [31].

Considérons deux systèmes de spins, l'un nucléaire, l'autre électronique, en intéraction dans un champ magnétique $\vec{H}o$, ayant chacun comme nombre quantique de spin 1/2, et des rapports gyromagnétiques de sens opposés. La figure 4 donne les niveaux relatifs à un tel ensemble.




L'intéraction qui lie les deux systèmes de spins est de type scalaire (ou de contact), qui provoque des transitions simultanées chez l'électron et chez le noyau.

Par exemple, la montée (↑) d'un spin S du niveau A vers le niveau B , passage de l'état -1/2 à l'état +1/2, provoquera la descente (↓) d'un spin I de l'état +1/2 vers l'état -1/2, par le passage de α en β.

Inversement, à la descente (↓) d'un spin S va correspondre une montée (↑) d'un spin I. (Processus "FLIP-FLOP").

Dans le cas de la montée d'un spin S, le nombre moyen de transition sera :

$$dN = W_{\uparrow\downarrow}\, n_A\, N_\alpha\, dt$$

et dans le cas inverse :

$$dN = W_{\downarrow\uparrow}\, n_B\, N_\beta\, dt$$

W étant la probabilité de transition par unité de temps, pour un couple électron-noyau donné.

A l'équilibre thermodynamique, les populations des différents niveaux n'évoluant pas, nous aurons :

$$W_{\uparrow\downarrow}\, n_A\ N_\alpha = W_{\downarrow\uparrow}\, n_B\ N_\beta \qquad (1)$$

Le rapport des probabilités de transition sera :

$$\frac{W_{\uparrow\downarrow}}{W_{\downarrow\uparrow}} = \frac{n_B}{n_A} \cdot \frac{N_\beta}{N_\alpha}$$

La relation de BOLTZMANN régissant ces phénomènes à l'équilibre thermodynamique, on peut écrire :

$$\frac{n_B}{n_A} = \exp\left(\frac{\gamma_s \hbar H_o}{k T}\right)$$

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp\left(\frac{\gamma_i \hbar H_o}{k T}\right)$$

donc :

$$\frac{W_{\uparrow\downarrow}}{W_{\downarrow\uparrow}} = \exp\left(\frac{(\gamma_s - \gamma_i)\, \hbar H_o}{k T}\right)$$

$\gamma_s$ étant négatif.

Cette relation ne dépend que de la température T et du type de spins en interaction.

Par l'intermédiaire d'un champ radiofréquence, de pulsation appropriée : $\omega_s = \gamma_s H_o$, on peut, à condition que la puissance d'irradiation soit suffisante, égaliser les populations des deux niveaux électroniques. Alors, au bout d'un temps court fixé par les conditions de relaxations électroniques :

$$n_A = n_B \qquad (2)$$

et l'on atteint un nouvel état d'équilibre dynamique où, d'après (1) et (2), relations valables aussi bien dans cet état qu'à l'équilibre thermodynamique :

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \frac{W_{\uparrow\downarrow}}{W_{\downarrow\uparrow}} \qquad (3)$$

le second membre de (3) étant toujours égal à :

$$\exp\left(\frac{(\gamma_s - \gamma_i)\, \hbar H_o}{k T}\right)$$

les conditions de température n'ayant pas évolué.

La valeur de l'exposant étant petite, on peut écrire, en se limitant au premier terme du développement :

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} \simeq 1 + \frac{\gamma_s - \gamma_i}{k T} \hbar Ho$$

et l'on trouve la relation donnant la différence de population des niveaux nucléaires :

$$N_\beta - N_\alpha = N_\alpha \left(\frac{\gamma_s - \gamma_i}{kT}\right) \hbar H_o$$

et en remplaçant $N_\alpha$ par $\frac{N}{2}$ :

$$N_\beta - N_\alpha = \frac{N}{2} \left(\frac{\gamma_s - \gamma_i}{kT}\right) \hbar H_o$$

A l'équilibre thermodynamique, la différence de population de ces niveaux étant :

$$N_\beta - N_\alpha = \frac{N}{2} \left(-\frac{\gamma_i \hbar H_o}{kT}\right)$$

le facteur de polarisation obtenu dans le nouvel état d'équilibre dynamique provoqué par la saturation des niveaux électroniques sera :

$$P = \frac{|\gamma_s| + \gamma_i}{\gamma_i} = \frac{|\gamma_s|}{\gamma_i} + 1$$

comme : $|\gamma_s| \gg |\gamma_i|$

$$P \simeq \frac{|\gamma_s|}{|\gamma_i|} \qquad (4)$$

Ce facteur de polarisation est dans le rapport des fréquences de LARMOR pour un même champ magnétique ; ici, pour un gauss :

$$P = \frac{2800}{4,26} \simeq 660$$

## 2. Effet ABRAGAM.

L'effet OVERHAUSER a été primitivement mis en évidence dans les solides.

ABRAGAM a prévu, en 1955 [32] , qu'un tel effet pourrait avoir lieu dans les liquides. Les noyaux du solvant représentant le système de spins $\vec{I}$, dans lequel on a dissous une certaine quantité, généralement faible, d'un radical libre paramagnétique, constituant le système de spins S.

Dans ce cas, la nature du couplage entre noyaux et électrons est de type dipolaire, chacune des particules se trouvant placée dans le champ magnétique engendré par l'autre.

De plus, l'utilisation d'un radical doué d'une structure hyperfine, tel le Sel de FREMY, ou d'autres radicaux nitroxydes stables, permet d'obtenir un facteur de polarisation élevé en champ magnétique très faible.

### 2.1. Niveaux d'énergie d'un radical libre nitroxyde.

La structure hyperfine est due au couplage entre le noyau de l'azote du radical nitroxyde (de spin K=1) et l'électron célibataire.

Le champ magnétique créé au niveau de ce dernier par le noyau de l'azote vient s'ajouter au champ magnétique extérieur $\vec{H}o$ et le champ magnétique effectif "vu" par l'électron libre est donc :

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H}_o + A_n \vec{K}$$

$A_n$ = Constante d'interaction hyperfine, exprimée en gauss,
$\vec{K}$ = Spin du noyau de l'azote.

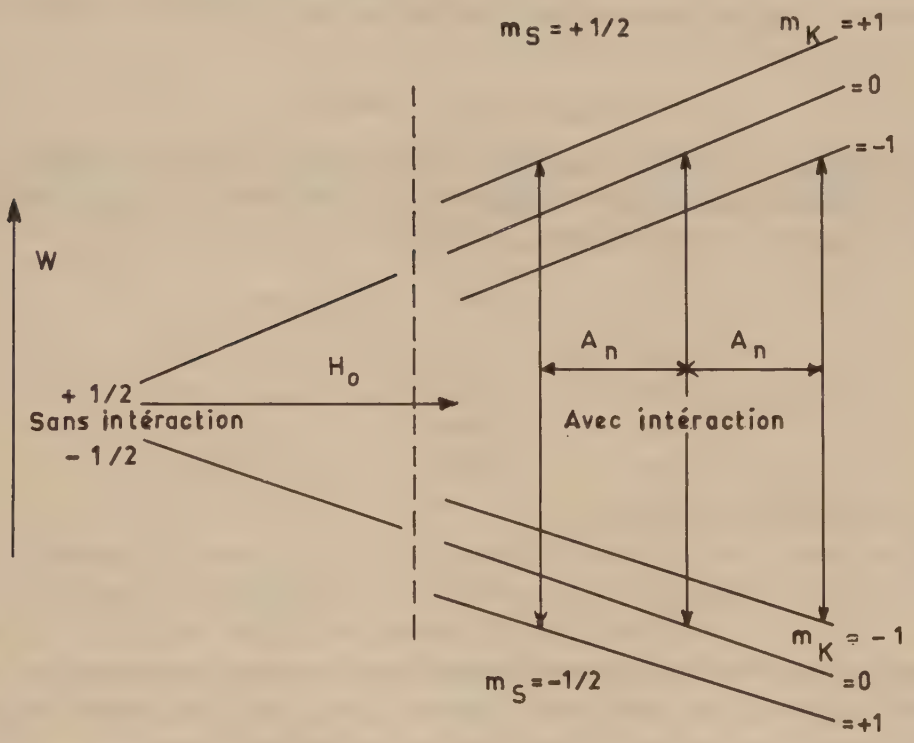
A. Le champ magnétique extérieur est fort.

Un électron, de spin S=1/2, soumis à un champ magnétique $\vec{H}o$, donne lieu à deux niveaux d'énergie.

Le spin nucléaire $\vec{K}$ subit également l'action de $\vec{H}o$. La projection Kz de $\vec{K}$ sur la direction de $\vec{H}o$ prendra 2K + 1 valeurs. K étant égal à 1, nous aurons donc 3 valeurs :

$$Kz = 1, \quad 0, \quad -1.$$

De ce fait, on peut considérer que l'électron "voit" un champ magnétique local prenant 3 valeurs. Chaque niveau électronique sera décomposé en 3 sous-niveaux d'énergie suivant le graphique représenté par la figure 5.




A 3000 gauss environ, valeur de champ magnétique utilisée dans la plupart des spectrographes de Résonance Paramagnétique Electronique, ces niveaux sont également espacés de la quantité $A_n$.

On observe trois raies correspondant aux transitions entre ces trois niveaux. La fréquence du champ HF étant fixe, on fait varier la valeur du champ $\vec{H}_o$. Sur l'enregistrement, la mesure de l'écart $A_n$ se fait avec une bonne précision.

B. Le champ magnétique extérieur est très faible.

$(0 < \vec{H}_o < 1g)$
Nous avons dans ce cas :

$$A_n \gg - \mu_e \vec{H}_o$$

On ne peut pas considérer séparément le spin $\vec{S}$ électronique et le spin $\vec{K}$ du noyau d'azote, mais un moment angulaire résultant :

$$\vec{F} = \vec{K} + \vec{S}$$

et avec : $K = 1$ $S = 1/2$

il existe deux valeurs pour F :

$F = 3/2$ $F = 1/2$

déterminant en champ nul deux niveaux d'énergie dégénérés. Le calcul montre alors que l'écart entre ces deux niveaux est donné par la relation :

$$W = 3/2\ A_n \quad \text{(exprimée en gauss)}$$

ce qui, en fréquence, nous donne la valeur :

$$F_{o\ MHz} = 3/2\ A_n \text{ gauss. } 2{,}8 \text{ MHz/gauss}$$

un électron ayant, dans un champ magnétique unité, une fréquence de résonance de 2,8 MHz.

$$F_{o\ MHz} = 4{,}2\ .\ A_n \text{ gauss.} \qquad (5)$$

La présence d'un champ magnétique extérieur va lever la dégénérescence de ces niveaux, et apparaissent, pour chaque valeur de $\vec{F}$, $2F + 1$ niveaux d'énergie.

Soit, pour $F = 3/2$, 4 niveaux notés :

| | F | mF |
|---|---|---|
| A | 3/2 | 3/2 |
| B | 3/2 | 1/2 |
| C | 3/2 | - 1/2 |
| D | 3/2 | - 3/2 |

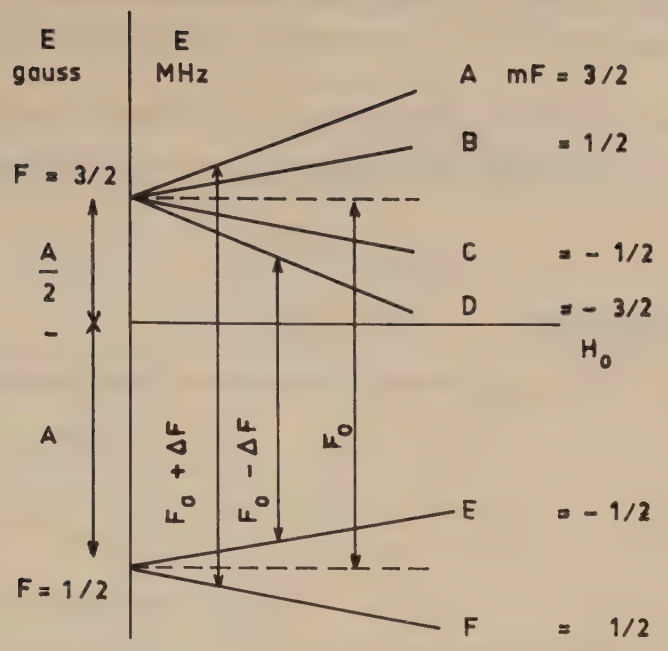
et pour $F = 1/2$, deux niveaux notés :

| | | |
|---|---|---|
| E | 1/2 | - 1/2 |
| F | 1/2 | 1/2 |

Dans la zone des champs magnétiques très faibles, le graphique de chacun de ces niveaux peut être assimilé à une droite. (Cela est d'ailleurs rigoureux pour les niveaux A et D). Les pentes respectives de ces droites sont :

| Niveau | Pente |
|---|---|
| A | 1/2 |
| B | 1/6 |
| C | - 1/6 |
| D | - 1/2 |
| E | 1/6 |
| F | - 1/6 |

La figure 6 représente ces 6 niveaux en champ très faible.




Les règles de sélection, ($\Delta F = 0, \pm 1$ ; $\Delta mF = 0, \pm 1$), autorisent 10 transitions dans cette zone, parmi lesquelles 6 sont dans une bande de fréquence proche de celle correspondant à l'écart en champ nul.

Ce sont :

| | | | |
|---|---|---|---|
| A = F | $\Delta mF = 1$ | $F = Fo + \Delta F$ | |
| D = E | $= -1$ | $F = Fo - \Delta F$ | |
| B = E | $= 1$ | $F = Fo$ | } s'annulent |
| C = F | $= -1$ | $F = Fo$ | } s'annulent |
| B = F | $= 0$ | $F = Fo + \Delta F/2$ | |
| C = E | $= 0$ | $F = Fo - \Delta F/2$ | |

LANDESMAN a montré, par l'étude des processus de relaxation électronique dans un tel radical libre [33], que seule la saturation des transitions A ⇌ F et D ⇌ E donne lieu à une polarisation nucléaire importante.

Le diagramme complet des niveaux d'énergie d'un radical nitroxyde est donné par la figure 7.

FACTEUR DE POLARISATION.

L'équation générale régissant la polarisation nucléaire obtenue soit par un effet OVERHAUSER, ou par un effet ABRAGAM est [34] :

$$\langle Iz \rangle - Io = f\rho \left\{ \langle Sz \rangle - So \right\} \qquad (6)$$

avec :

$\langle Iz \rangle$ - Valeur moyenne de la polarisation des spins $\vec{I}$ en présence de saturation électronique.

Io - Polarisation des spins $\vec{I}$ à l'équilibre thermodynamique.

$\langle Sz \rangle$ - Valeur moyenne de la polarisation des spins $\vec{S}$ en présence de saturation électronique.

So - Polarisation des spins $\vec{S}$ à l'équilibre thermodynamique.

$\rho$ - Coefficient dépendant du type d'intéraction existant entre les systèmes de spins $\vec{I}$ et $\vec{S}$.

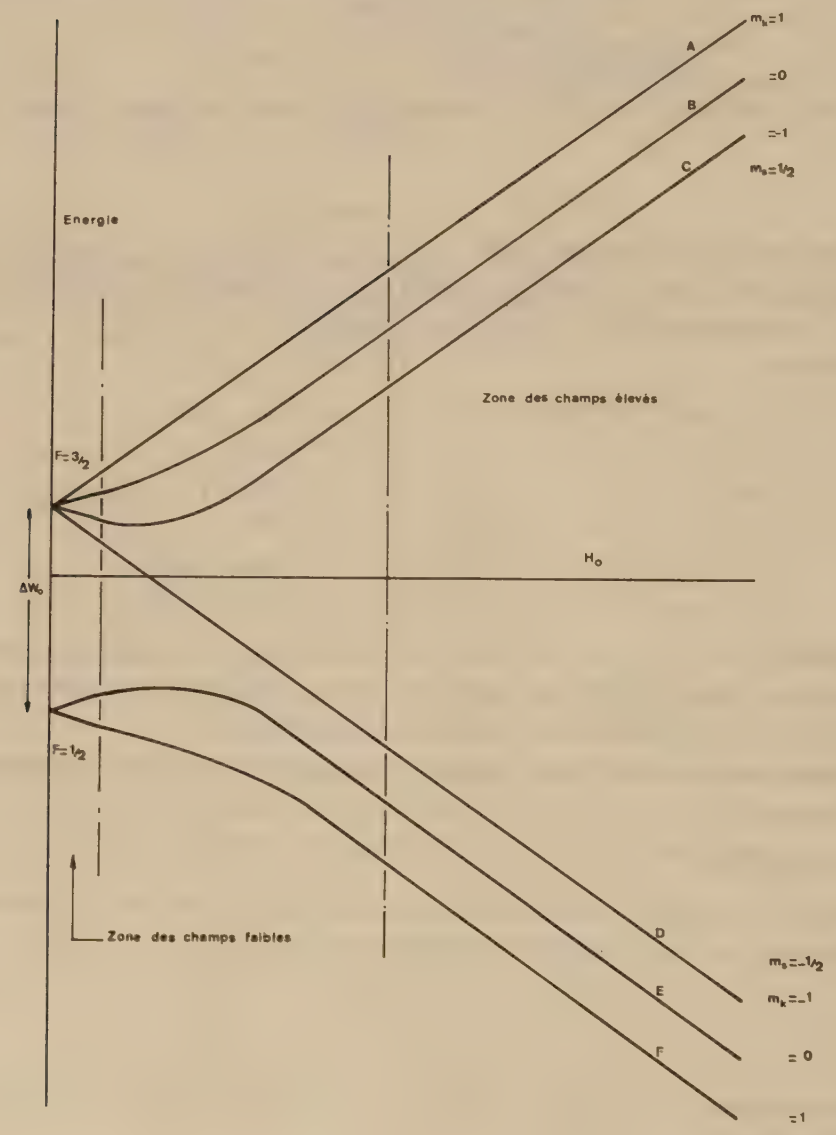
f - Facteur de fuite dont l'origine réside dans la relaxation des spins $\vec{I}$.

Dans le cas où les spins $\vec{I}$ ne relaxent que par l'intermédiaire des spins $\vec{S}$, on a :

$$f = 1$$

A. Effet OVERHAUSER.

Plaçons-nous dans le cas d'une interaction de type scalaire, $\rho = -1$




- Figure 7 -

Niveaux d'énergie d'un radical nitroxyde.

Egalisons, par saturation de la transition électronique, les populations des niveaux électroniques ; alors :

$$\langle Sz \rangle = 0$$

$$\langle Iz \rangle - Io = f\ So$$

et avec f = 1, l'expression de la polarisation maximale est :

$$\frac{\langle Iz \rangle}{Io} = 1 + \frac{So}{Io}$$

$$\frac{\langle Iz \rangle}{Io} \simeq -660$$

Résultat déjà obtenu.

B. Effet ABRAGAM.

L'intéraction est de type dipolaire. Alors :

$$\rho = 1/2$$

a) Champs magnétiques élevés.

La saturation d'une des trois transitions électroniques amène, pour la valeur moyenne de Sz l'expression :

$$\langle Sz \rangle = \frac{2}{3}\ So$$

conduisant, toujours avec f = 1, à :

$$\frac{\langle Iz \rangle}{Io} = 1 - \frac{1}{6}\ \frac{So}{Io}$$

soit (°) :

$$\frac{\langle Iz \rangle}{Io} \simeq -110$$

b) Champs magnétiques très faibles.

En saturant l'une ou l'autre des deux transitions électroniques susceptibles de donner, dans cette zone, une polarisation nucléaire importante, l'expression de la polarisation électronique obtenue est de la forme :

$$\langle Sz \rangle = M\ So \qquad (7)$$

Le coefficient M a pour expression (°°) :

$$M = 1 \pm \frac{2}{9}\ \frac{\Omega_o}{\omega_e} \left\{ 1 \pm \frac{4}{3}\ \frac{\omega_e}{\Omega_o} \right\}$$

$\Omega_o$ Pulsation correspondant à l'écart en champ nul.

$\omega_e = \gamma_e\ H_o$ Pulsation électronique.

suivant la transition choisie.

---

(°) Résultat vérifié expérimentalement par UEBERSFELD et PAPON avec une solution du radical TANO dans du benzène.

(°°) Calcul effectué par P. PERETTO (D.R.F. CEN. Grenoble) que nous tenons à remercier ici.

Et, avec : $f = 1 \ , \ \rho = 1/2$

$$\frac{\langle Iz \rangle}{Io} = 1 + \frac{1}{2} \left\{ M - 1 \right\} \frac{So}{Io}$$

Dans le cas du radical TANO en solution dans du Diméthoxyéthane, nous avons :

$$\Omega_o = 2 \pi \ . \ 61,5 \text{ MHz}$$
$$\omega_e = 2 \pi \ . \ 1,38 \text{ MHz}$$

d'où : $$\frac{-\Omega_o}{\omega_e} = \frac{61,5}{1,38} \simeq 44,56$$

En ce qui concerne la transition haute, nous aurons :

$$M \simeq 11,2$$

et : $$\frac{\langle Iz \rangle}{Io} \simeq - 3365$$

Tandis que pour la transition basse, nous obtiendrons :

$$M \simeq - 8,607$$

et : $$\frac{\langle Iz \rangle}{Io} \simeq + 3170$$

Les signaux nucléaires recueillis, suivant la transition électronique saturée, auront des amplitudes différentes. Celui correspondant à la saturation de la transition haute sera légèrement supérieur à celui issu de la saturation de la transition basse. C'est effectivement ce que nous observons en pratique dans la majorité des cas.

# CHAPITRE III

## SPECTROMETRE POUR CHAMPS MAGNETIQUES FAIBLES.


III.1. GENERALITES

A) But du spectromètre.
B) Conditions de mesure.
C) Constitution et schéma synoptique.

III.2. SONDE DE MESURE.

A) Généralités.
B) Caractéristiques mécaniques.
C) Caractéristiques électriques.
D) Cavité haute fréquence.
E) Maintenance.

III.3. ELECTRONIQUE DU SPECTROMETRE.

III.3.1. Partie basse fréquence.

A) Générateur basse fréquence.
B) Réglage du champ $H_1$. Equilibrage.
C) Accord de la sonde.
D) Amplificateur d'entrée.
E) Amplificateur de sortie large bande.
F) Amplificateur sélectif.

III.3.2. Partie haute fréquence.

A) Générateur haute fréquence.
B) Amplificateur de puissance.
C) Mesure de la puissance. Adaptation.

III.3.3. Mesure et enregistrement.

A) Voltmètre électronique.
B) Oscilloscope.
C) Enregistrement.

III.3.4. Balayage en champ.

III.3.5. Alimentation.

# CHAPITRE III

## SPECTROMETRE POUR CHAMPS MAGNETIQUES FAIBLES.

### III.1. GENERALITES.

#### A) But du spectromètre.

La connaissance la plus complète possible des caractéristiques des solutions Radical-Solvant est nécessaire afin de réaliser une sonde de magnétomètre opérationnelle.

Une telle sonde sera d'autant meilleure que :

- le rapport signal/bruit sera le plus élevé possible,
- que ce rapport maximal sera obtenu pour :
  - . un volume de liquide limité,
  - . une puissance de saturation HF la plus faible possible,
- que ce rapport soit toujours acceptable :
  - . dans une gamme de température définie,
  - . dans toute la gamme des valeurs du champ magnétique terrestre,
  - . quelle que soit l'orientation de la sonde dans ce champ.

La valeur de la tension de bruit, déterminée par les caractéristiques de la sonde et de l'électronique qui lui est associée, sera constante lors des mesures. Le contrôle de cette valeur permet d'ailleurs une vérification rapide du bon fonctionnement de l'ensemble.

Le but principal du spectromètre est de permettre la détermination complète des paramètres influant sur la hauteur du signal nucléaire. A savoir :

- le spectre électronique "vu" par l'intermédiaire des noyaux, c'est-à-dire essentiellement :
  - . la fréquence d'excitation de la transition basse,
  - . la fréquence d'excitation de la transition haute,
- la hauteur du signal nucléaire en fonction de :
  - . la valeur du champ $H_1$ (saturation BF),
  - . la puissance du champ de polarisation (saturation HF),
  - . la température,
- la largeur de la raie nucléaire en fonction de :
  - . la valeur du champ $H_1$,
  - . la puissance du champ de polarisation,
  - . la température.

Tout en conservant ainsi un but essentiellement pratique, les applications de cet appareil peuvent prendre une vocation plus fondamentale.

B) Conditions de mesure.

La finesse de la largeur naturelle des raies nucléaires impose d'en effectuer la mesure dans une zone où le gradient du champ magnétique terrestre directeur soit le plus faible possible.

Il est donc nécessaire pour ce genre d'expériences, d'installer l'appareillage de mesure dans une zone non perturbée, magnétiquement et électriquement parlant. Ces considérations nous ont conduit à nous éloigner de l'agglomération grenobloise.

L'emplacement choisi, sur lequel des mesures préliminaires favorables ont été effectuées, se trouve au lieu dit "LA BATTERIE" sur le mont Rachais. Les abris nécessaires à nos appareillages y ont été implantés en 1966. Ce site présente les avantages suivants, avec une forte probabilité de les garder longtemps,

- absence de construction magnétiquement perturbatrice dans les environs,
- absence de ligne électrique à très haute tension, créant des champs parasites intenses,
- accès relativement aisé à partir du CEN Grenoble.

Les photographies de la page 25 montrent la disposition des bâtiments.

Les deux cabanes, abritant les sondes de mesure ou les appareillages à tester, sont constuites entièrement en bois, éliminant ainsi tout matériau pouvant présenter des traces de ferromagnétisme.

Notre sonde de mesure est placée dans la première cabane, sise à une trentaine de mètres du chalet principal. Cette distance est liée à la capacité représentée par les câbles de liaison, reliant la sonde au rack de mesure, ainsi qu'à la perte de puissance HF d'excitation électronique.

La sonde, posée sur une étagère de 1,50 mètre de hauteur, est de ce fait soustraite aux effets nuisibles des courants circulants dans les couches superficielles du sol.

Le gradient du champ magnétique terrestre à l'endroit où s'effectueront les mesures est de l'ordre de 0,2 $\gamma$/m. (Mesure différentielle effectuée à l'aide d'un magnétomètre RMN) donnant une excellente homogénie sur les 10 cm de notre échantillon.

Le rack de mesure regroupant toute la partie électronique du spectromètre, ainsi que les appareils annexes, sont disposés dans le chalet principal.

Les caractéristiques de fonctionnement de la partie électronique seront fréquemment contrôlées, autorisant alors une très bonne reproductibilité des conditions de mesure.

La puissance électrique nécessaire à l'alimentation de tous les appareils est délivrée par un groupe électrogène Diésel (220 volts, 50 Hertz).

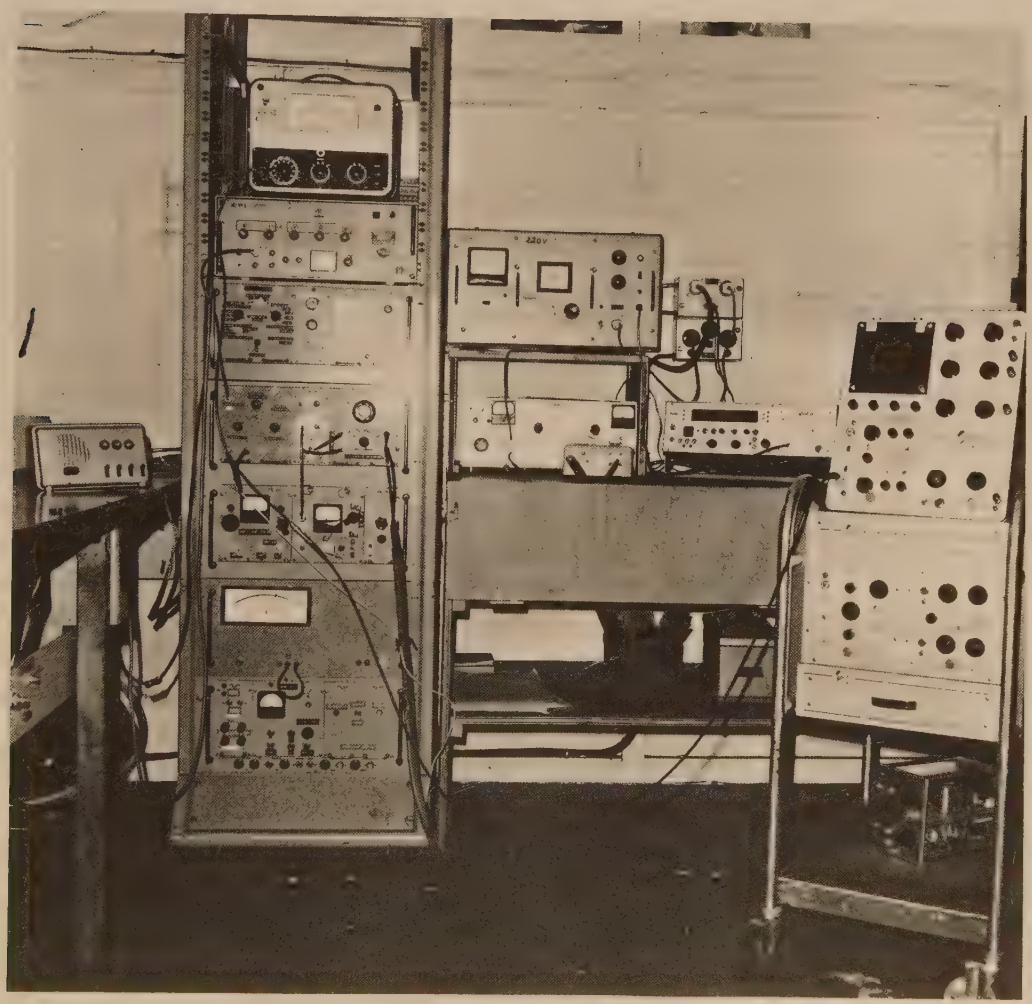
C) Constitution et schéma synoptique.

Six parties principales, aux fonctions bien distinctes, composent le spectromètre. Ce sont :

- la sonde de mesure,
- l'électronique : amplification, détection,
- l'excitation basse-fréquence : champ $H_1$,

Cabanes de mesure.

Chalet principal.



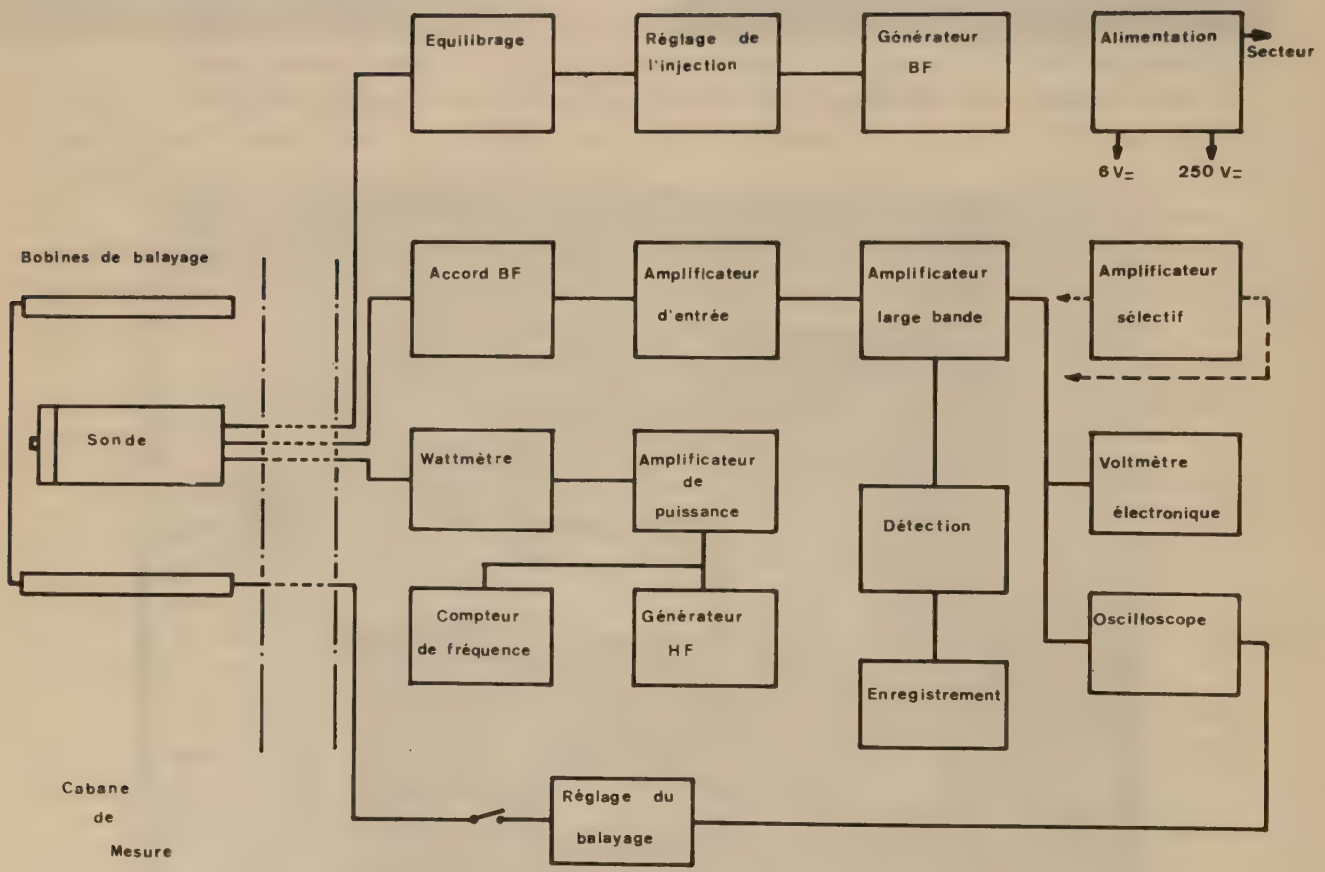
Le spectromètre.

- l'excitation haute-fréquence : champ de polarisation,
- la mesure et l'enregistrement du signal nucléaire,
- le balayage en champ.

Cet ensemble, dont une partie est issue des premiers travaux de A. SALVI, est en fonctionnement depuis 1962. Il n'a subi que peu de modifications, et, de ce fait, est composé de circuits utilisant des tubes électroniques. C'est pour cette raison que nous avons jugé inutile de donner les schémas relatifs à la chaîne d'amplification. A l'heure actuelle, leur conception serait tout autre avec les nouveaux composants électroniques.

La photographie de la page 25 montre le rack et son appareillage annexe dans le chalet principal. Un jeu de câbles enterrés relie le chalet à la cabane où se trouve la sonde de mesure.

Le schéma synoptique du spectromètre est donné par la figure 8




- Figure 8 -

Spectromètre. Schéma synoptique.

## III.2. SONDE DE MESURE.

### A) Généralités.

La sonde de mesure comporte deux parties bien distinctes. L'une, destinée à exciter la précession nucléaire et à recueillir le signal nucléaire, travaille dans le domaine basse fréquence. Cette fréquence étant celle de LARMOR du noyau étudié dans le champ magnétique terrestre, soit environ 2000 Hertz pour les protons. L'autre partie est constituée d'une cavité HF permettant l'excitation des transitions électroniques et dont l'accord pourra être réglé entre 50 et 80 MHz suivant le radical libre utilisé.

Une grande homogénie du champ magnétique est nécessaire, dans le volume de l'échantillon, de façon à garder aux raies nucléaires leur largeur naturelle. Les matériaux rentrant dans la construction de la sonde ne présenteront donc aucune trace décelable de ferromagnétisme.

Le volume de l'échantillon liquide utilisé détermine les dimensions de la sonde et le volume des bobinages. Le choix du volume que nous avons adopté alors (1961) est issu des premières expériences de BONNET et SALVI sur l'effet ABRAGAM. Il ressort d'un compromis entre le signal nucléaire nécessaire et un encombrement de la sonde compatible avec son utilisation pratique en magnétométrie. Depuis, la sonde du magnétomètre a évolué, mais pour des raisons de reproductibilité, nous avons continué de travailler avec des échantillons de même modèle. L'accès à l'intérieur de la sonde doit être aisé afin de pouvoir y placer facilement l'échantillon à mesurer.

### B) Caractéristiques mécaniques.

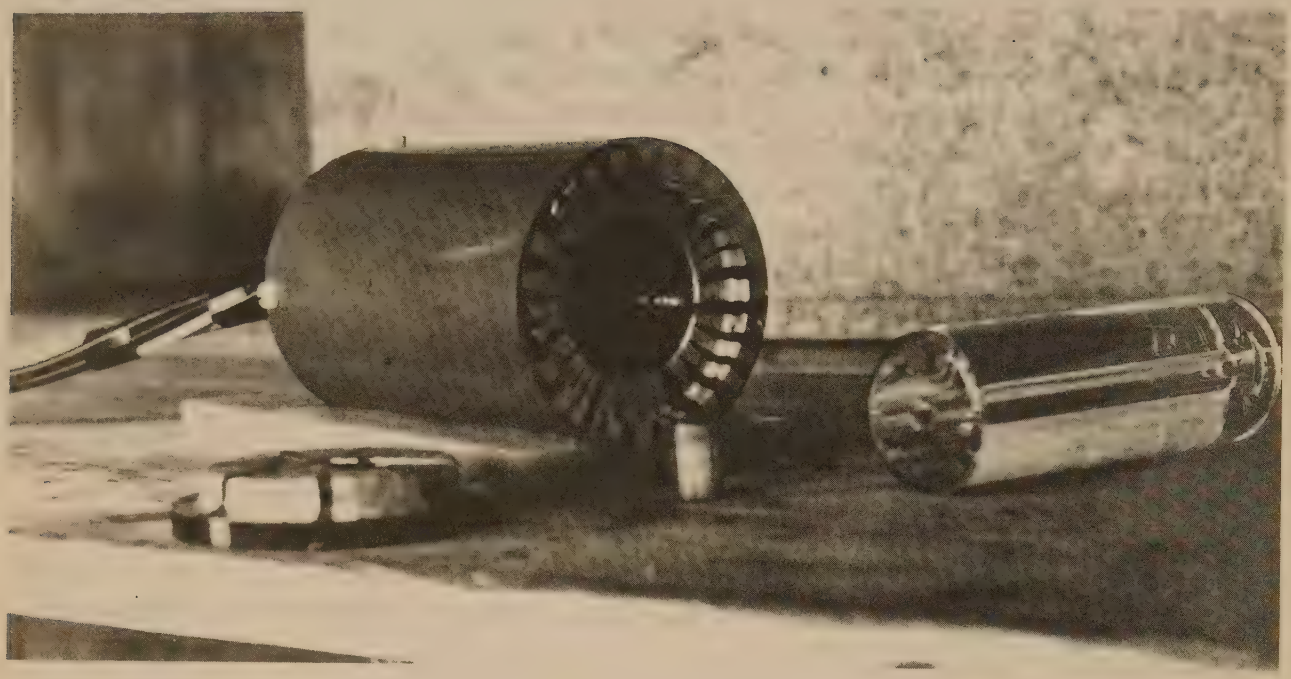
Le corps, le fond et le couvercle démontable de la sonde sont en céloron. Ce matériau est très satisfaisant du point de vue magnétique. Il présente une très bonne inertie thermique, autorisant des mesures dans une large gamme de température sans noter une déformation des bobinages, décelable par la destruction de l'équilibrage électrique entre eux. La robustesse de cette sonde a été éprouvée puisqu'elle est en service depuis bientôt huit ans.

La figure 9 représente la coupe longitudinale de la sonde. Les parties 1, 2, 3, 4, constituent le support mécanique. Le fond (2) est vissé sur le corps (1) à l'aide de vis en nylon, ceci afin de pouvoir démonter entièrement la sonde en cas de réfection de la cavité haute fréquence. Le couvercle (3) est maintenu fortement sur le corps par le bouchon de serrage (4) qui se visse dans l'âme centrale (5), elle-même vissée dans le fond de la sonde.

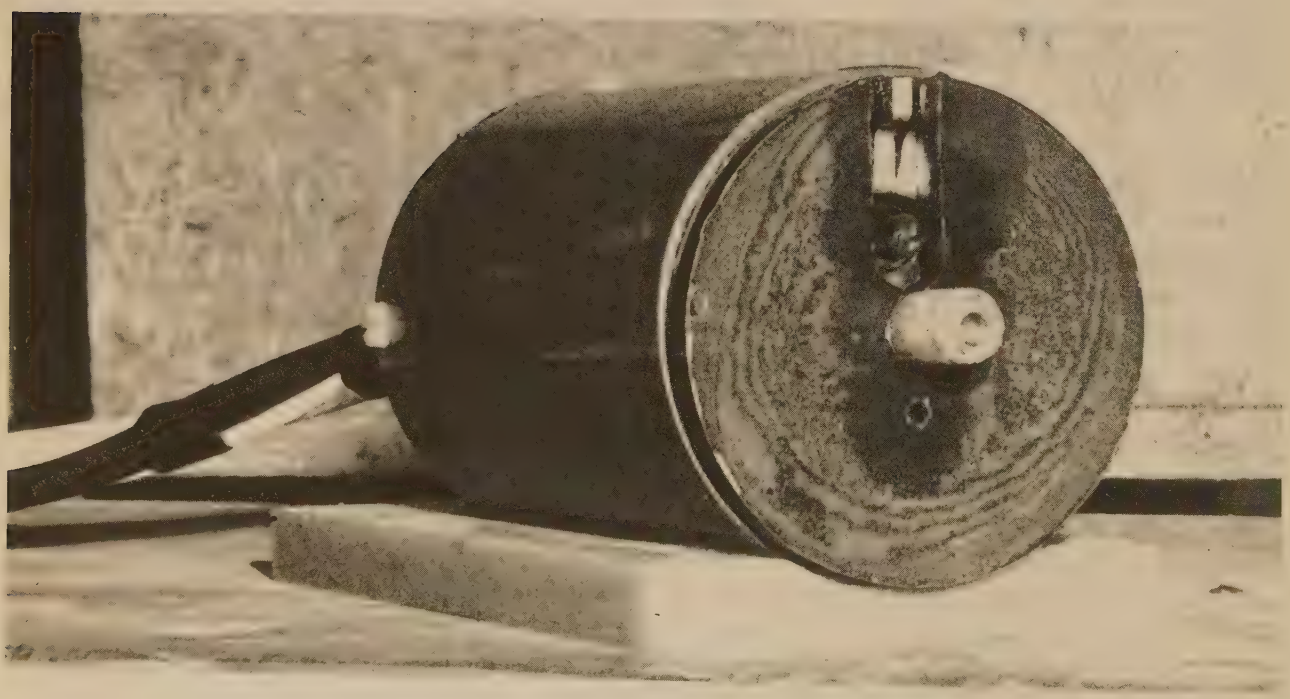
Un cylindre en matière plastique, non représenté sur la figure 9, recouvre la sonde et assure ainsi une protection des bobinages contre des détériorations toujours possibles. Ce cylindre est solidaire d'un socle plan qui assure la stabilité.

La tresse métallique extérieure du câble coaxial amenant la tension haute fréquence est rendue solidaire des trois conducteurs en cuivre (13) vissés dans le fond. Ce câble coaxial, rigidement maintenu à la sonde, constitue un support solide sur lequel les autres câbles de liaison seront ligaturés.

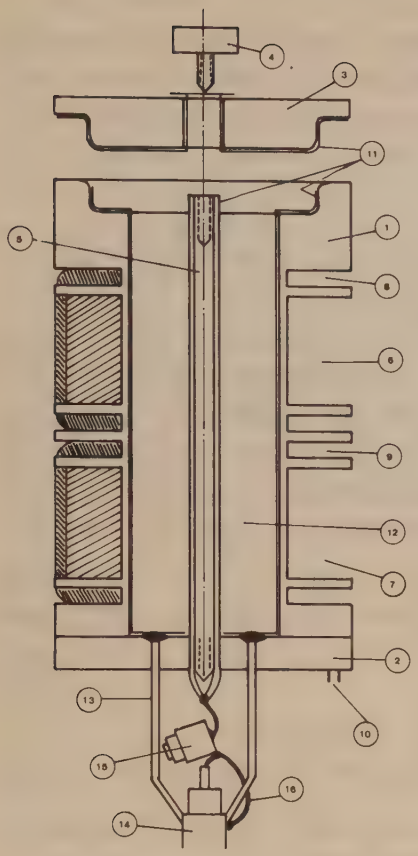
Les photographies de la page 28 montrent d'une part la sonde ouverte, l'échantillon hors de son logement, et d'autre part la sonde fermée, telle qu'elle se présente lors de la mesure.



Sonde de mesure ouverte.



Sonde de mesure fermée.



1 - Corps de la sonde.
2 - Fond de la sonde.
3 - Couvercle de la sonde.
4 - Bouchon de serrage.
5 - Ame centrale.
6 - Emplacement pour $L_1^1$.
7 - Emplacement pour $L_1^2$.
8 - Emplacement pour 2 x 1/4 $L_2$.
9 - Emplacement pour 2 x 1/4 $L_2$.
10 - Bornes de sorties des bobinages.
11 - Feuilles d'argent constituant la cavité H.F.
12 - Emplacement du flacon à mesurer.
13 - Conducteurs de sortie (x 3), côté masse de la cavité.
14 - Câble d'arrivée de la tension H.F.
15 - Capacité variable de réglage d'accord H.F.
16 - Boucle d'adaptation.

- Figure 9 -
Sonde de mesure.
Coupe longitudinale.

C) Caractéristiques électriques.

Deux bobinages constituent la partie basse fréquence, ou nucléaire, de la sonde. Ils sont réalisés en fil d'argent très pur. Le premier, noté $L_1$, est destiné à recueillir le signal issu de la précession des spins nucléaires dans le champ magnétique terrestre. Le second, noté $L_2$, provoquera cette précession en créant le champ $H_1$ à la fréquence de LARMOR nucléaire.

Les axes de ces deux bobinages sont orthogonaux entre eux, comme dans l'expérience de BLOCH (chap. 2). Ces axes seront positionnés correctement par rapport au vecteur champ magnétique terrestre. L'axe longitudinal sera toujours Est-Ouest, et l'on a tenu compte, dans le positionnement de la sonde sur son socle, de l'inclinaison du champ terrestre afin de recueillir le signal maximum.

Bobinage d'induction nucléaire.

Le bobinage de réception $L_1$ est décomposé en deux parties, $L_1^1$, $L_1^2$, bobinées en sens inverse l'une de l'autre et connectées en série. De ce fait, les tensions engendrées aux bornes de ces deux parties par un champ perturbateur quelconque, seront mises en opposition de phase, et aucune tension parasite n'apparaîtra aux bornes de l'ensemble. Soit Hp un champ perturbateur, engendrant aux bornes de $L_1^1$, une force électromotrice $Ep_1$, aux bornes de $L_1^2$ une force électromotrice $Ep_1$,

aux bornes de $L_1^2$ une force électromotrice $Ep_2$ ; ces deux tensions s'annulent (figure 10).

$L_1^1$ et $L_1^2$ prennent place dans les gorges notées (6) et (7) sur la figure 9. Ils entourent l'échantillon. Chaque partie comporte 3000 spires de fil d'argent émaillé de 30/100 mm de diamètre, donnant à 2000 Hertz un facteur de surtension de 30, suffisant pour les mesures effectuées.

Bobinage d'injection.

Du fait de la constitution du bobinage nucléaire $L_1$, le bobinage d'injection (ou d'entretien) $L_2$ aura une structure bien particulière.

En effet, si les tensions parasites s'annulent aux bornes extrêmes de $L_1$, celles provenant de la précession des spins nucléaires, apparaissent aux bornes de $L_1^1$ et de $L_1^2$ doivent s'ajouter. Ceci impose une certaine forme des lignes de force du champ excitateur $H_1$ créé par $L_2$. Ce dernier sera décomposé en quatre parties $L_2^1$, $L_2^2$, $L_2^3$, $L_2^4$, logées dans les gorges notées (8) et (9) sur la figure 9. L'assemblage électrique de chacune de ces parties est conforme aux schémas des figures 10 et 11.

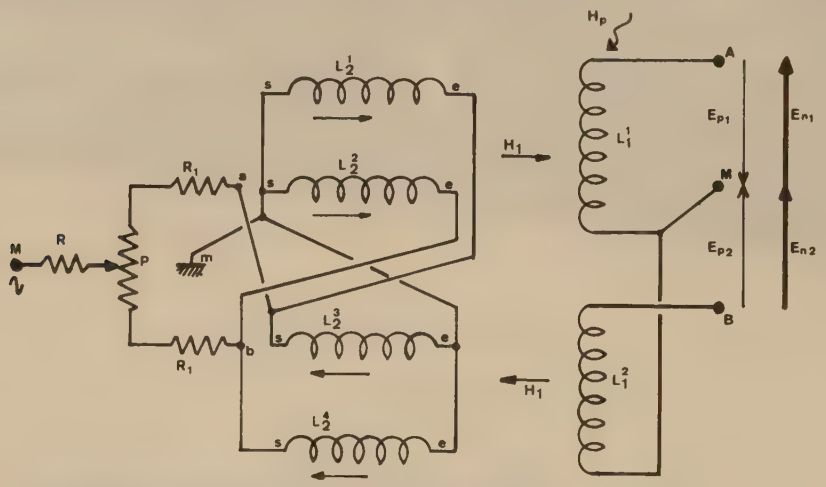



Figure 10. Sonde de mesure. Schéma de principe.

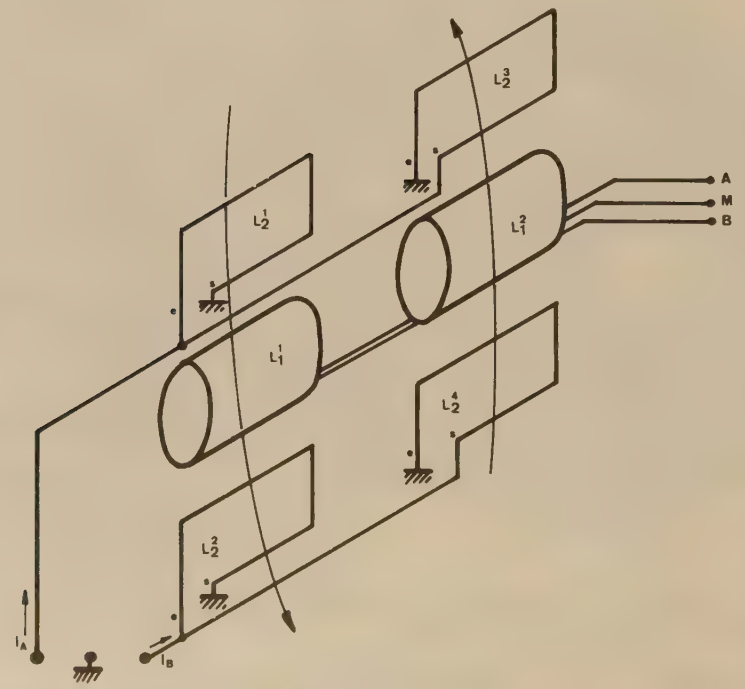



Figure 11. Sonde de mesure. Disposition des bobinages.

Le champ $H_1$ au niveau de la partie de l'échantillon entourée par $L_1^1$ sera de sens opposé à celui excitant la partie entourée par $L_1^2$. Les tensions apparaissant aux bornes des deux demis bobinages d'induction nucléaires, notés $En_1$ et $En_2$ sur la figure 10, s'ajouteront pour former aux extrémités AB le signal nucléaire total.

D'autre part, une telle disposition pour $L_2$ permet un parfait découplage électrique des deux bobinages. L'orthogonalité des axes de $L_1$ et $L_2$ n'étant pas parfaite, une certaine force électromotrice de déséquilibre, due à la mutuelle résiduelle, peut apparaître aux bornes de $L_1$, en l'absence de saturation électronique, lorsque l'on injecte une tension sur $L_2$.

En jouant sur les courants Ia et Ib, par l'intermédiaire du potentiomètre P, on annule cette tension.

Les résistances $R_1$, en série dans les ensembles $L_2^1$, $L_2^2$ et $L_2^3$, $L_2^4$, de valeur relativement élevées, augmentent l'impédance du circuit d'injection et évitent un amortissement du circuit accordé de mesure. Les courants Ia et Ib sont en phase avec la tension appliquée sur $L_2$.

Le champ $H_1$ doit être de très faible valeur relativement à celle du champ directeur. Le calcul montre que pour les valeurs de résistance R et $R_1$ notées sur la figure 14, en injectant au point M une tension de 100 mV eff., suffisante dans la majorité des cas, le champ $H_1$ est inférieur à $10^{-4}$ oersted, alors que l'on a Ho 0,46 oe.

$L_2$ est également réalisé avec du fil d'argent émaillé de 30/100mmm de diamètre. Chacune de ses parties comporte 200 spires.

Récapitulatif des caractéristiques.

Bobinage d'induction nucléaire.

| | |
|---|---|
| Nombre de spires | 2 x 3000 |
| Diamètre du fil | 30/100 mm argent émaillé |
| Résistance totale | 402 ohms |
| Q (sur rack mesure) | 29 à 1950 Hertz |
| Inductance | 1,38 H |
| Capacité d'accord | 4830 pF à 1950 Hz. |

Bobinage d'injection.

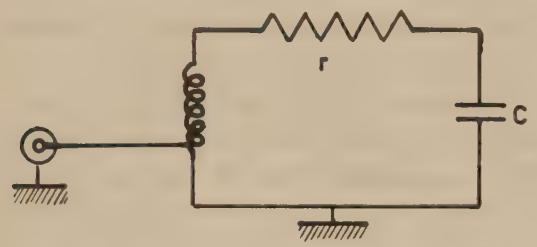
| | |
|---|---|
| Nombre de spires | 4 x 200 |
| Diamètre du fil | 30/100 mm argent émaillé |
| Résistance totale | 16 ohms. |

D. Cavité haute fréquence.

La cavité haute fréquence a pour but de créer le champ de polarisation nécessaire à la saturation des transitions électroniques.

Elle est de type coaxiale, formée de lames d'argent collées sur le pourtour intérieur du corps de la sonde, ainsi que sur les faces internes du fond et du couvercle. Ces lames d'argent, de 1 cm de largeur environ, sont isolées les unes des autres dans le sens longitudinal, de façon à éviter l'apparition de courants de FOUCAULD et de ne pas amortir le bobinage d'induction nucléaire. Côté couvercle, elles se réunissent toutes sur l'âme centrale. Côté fond, elles sont réunies en trois faisceaux, ramenés à la tresse métallique du câble coaxial d'alimentation.

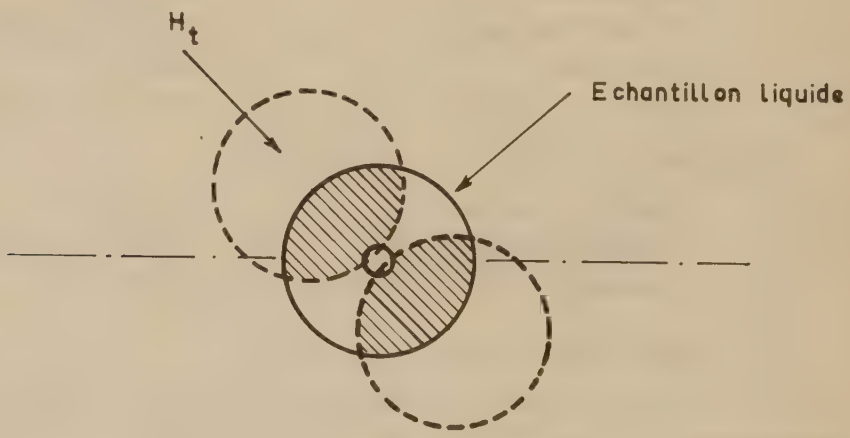
L'âme centrale (5) est entourée d'une lame d'argent, également ouverte suivant sa génératrice pour la même raison relative à l'amortissement. Les contacts de fermeture de la cavité se font d'une part par les bords du couvercle venant s'appuyer dans la gorge du corps de la sonde, d'autre part, en son centre, par une collerette d'argent assurant le contact couvercle-âme centrale. Un serrage vigoureux effectué à l'aide du bouchon (4), venant se visser dans l'âme centrale, assure un bon contact électrique et positionne le couvercle de façon à ce que la continuité des lames soit réalisée.




L'accord de la cavité est effectué par une capacité série. Son schéma équivalent se ramène alors simplement au schéma ci-contre.

Cette capacité est en fait composée d'une partie fixe et d'une capacité variable permettant de faire varier la fréquence d'accord de la cavité. En jouant sur les valeurs des capacités fixes, sur la capacité variable, la gamme d'accord s'étend au moins de 50 à 80 MHz. Ces capacités sont insérées entre le conducteur central du câble coaxial d'alimentation et l'âme centrale de la cavité. Le retour du courant haute fréquence se faisant par l'intermédiaire des trois conducteurs, solidaires à la fois de la cavité et de la tresse métallique du coaxial.

Le champ haute fréquence produit par le courant circulant dans l'âme centrale de la cavité se répartit très grossièrement suivant deux lobes [35], représentés sur la figure 12.




- Figure 12 -

Les parties hachurées représentent le volume utile du liquide.

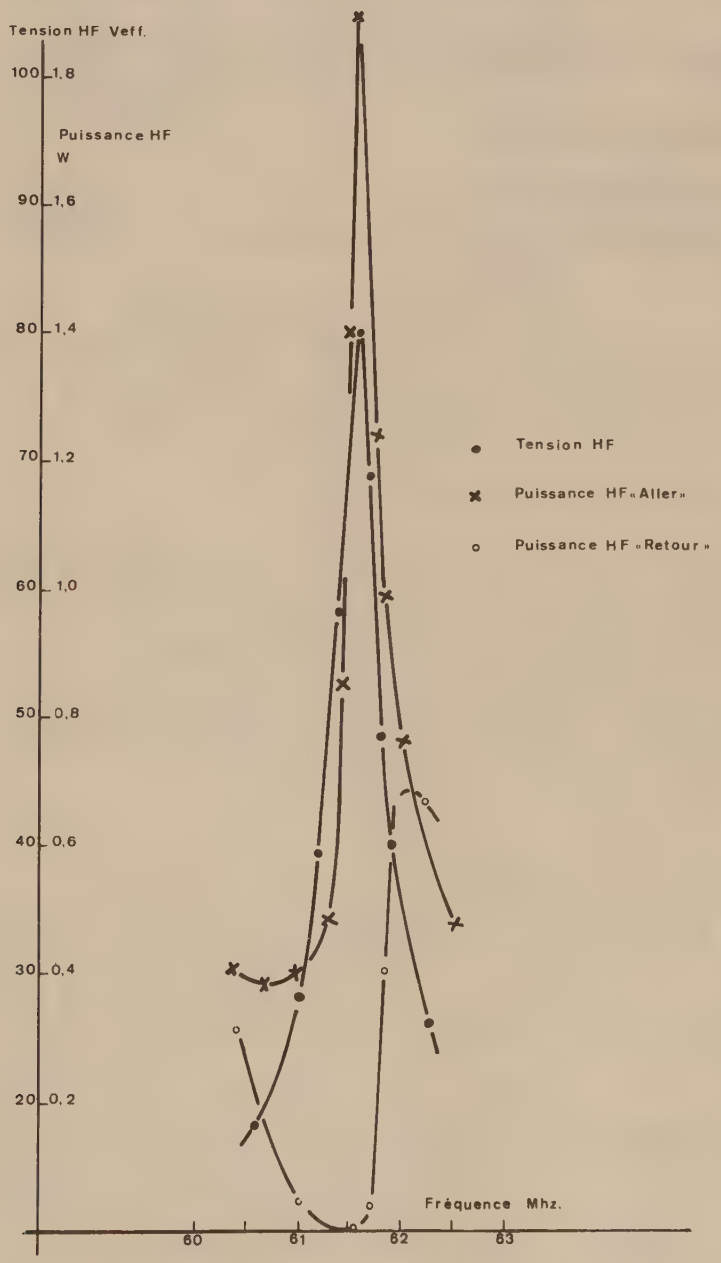
Pour que le signal de résonance nucléaire soit maximum, la configuration imposée est celle pour laquelle le champ directeur est perpendiculaire à l'axe de la cavité. Ce dernier, en position de mesure, étant horizontal et Est-Ouest, cette condition est parfaitement remplie.

Le volume des lobes utiles dépendra de la puissance du champ H.F. dissipée dans la cavité. Le signal nucléaire, fonction du nombre de noyaux polarisés, dépendra donc également de la puissance de ce champ, jusqu'à atteindre une saturation.

La figure 13 représente les courbes caractéristiques du fonctionnement de la cavité, accordée et adaptée à 61,6 Mhz. Dans ce cas, on note un coefficient de surtension égal à :

$$\frac{61,6}{0,4} = 154$$

La tension haute fréquence est mesurée directement sur l'âme centrale à l'aide d'un voltmètre électronique. La puissance est contrôlée par un Wattmètre-TOS Mètre "BIRD".




- Figure 13 -

Caractéristiques de la cavité Haute Fréquence.

E. Maintenance.

Deux vérifications périodiques permettent de contrôler le bon fonctionnement de la sonde :

- valeur du coefficient de surtension du bobinage nucléaire à 1950 Hz,
- valeur du coefficient de surtension de la cavité HF à $\simeq$ 62 Mhz.

Malgré toutes les précautions prises dans le choix des matériaux constituant la sonde, des impuretés ferromagnétiques peuvent subsister. L'axe de la capacité variable est réalisé avec un métal qui, peu à peu, s'aimante.

On procède donc, à intervalles réguliers, à une démagnétisation de la sonde. Pour ce faire, il faut la placer dans un solénoïde parcouru par un courant alternatif (50 Hz) dont l'intensité décroît exponentiellement jusqu'à zéro.

## III.3. ELECTRONIQUE DU SPECTROMETRE.

### III.3.1. Partie Basse Fréquence.

A. Générateur Basse Fréquence.

Nous utilisons actuellement un synthétiseur de fréquence :

Marque SCHOMANDL

Type ND 99 K/Q2 (quartz thermostaté).

La précision donnée par le constructeur, lorsque l'on utilise les décades nécessaires et la partie variable (-0,2 ... +1,1 Hz) est celle du quartz $\pm$ 0,01 Hz.

Dans le cas du quartz thermostaté cela nous donne :

$$5 \cdot 10^{-8} \pm 0{,}01 \text{ Hz}$$

soit à 2 KHz une précision du 1/100 de hertz.

La dérive en fonction de la température est de l'ordre de : $5 \cdot 10^{-9}$ Hz/°C. Avec une telle précision sur la valeur de la fréquence, le tracé des raies nucléaires peut se faire point par point, et nous avons utilisé cette technique très souvent depuis l'acquisition de cet appareil.

Le générateur d'interpolation inclus dans ce synthétiseur est d'un emploi agréable, car il permet de contrôler rapidement les accords, avant d'utiliser les décades donnant l'entière précision de l'appareil.

B. Réglage du champ $H_1$. Equilibrage.

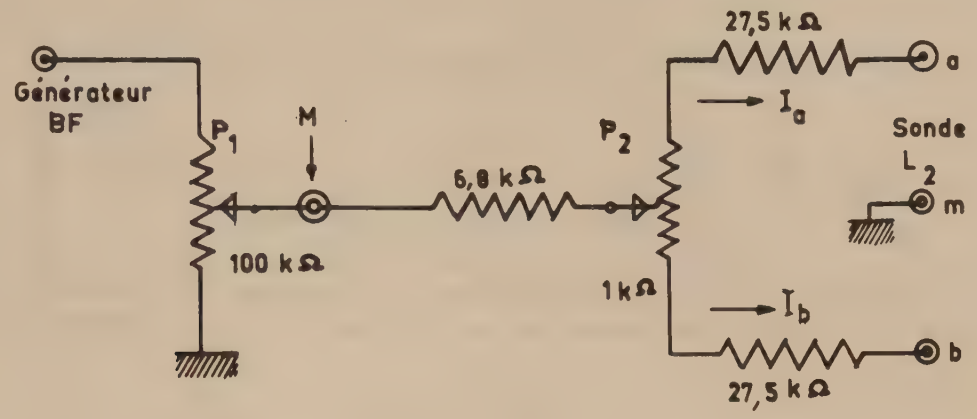
Ces circuits sont placés dans un tiroir 2 unités du rack de mesure. Leurs fonctions ont été définies dans le paragraphe relatif à la sonde de mesure.

La figure 14 en donne le schéma avec les valeurs des éléments utilisés.

L'impédance du bobinage $L_2$ de la sonde est faible devant la résistance série équivalente (environ 21 KΩ) de ce circuit. La valeur du champ $H_1$, déterminée par les courants $I_a$ et $I_b$, est donc liée directement à la tension injectée au point M, que nous appellerons "Tension d'injection". Le potentiomètre hélidoïdal $P_1$ permet d'ajuster cette valeur d'une façon précise, même pour de faibles niveaux.

Le potentiomètre $P_2$, également hélicoïdal, sert à équilibrer les courants $I_a$ et $I_b$ de façon à annuler la tension résiduelle aux bornes de $L_1$, ceci pour des valeurs de la tension d'injection allant jusqu'à dix fois la valeur normale.

Ce tiroir, adapté à la sonde de mesure, peut être remplacé par un autre où la valeur des résistances est aisément modifiable. Il est destiné au réglage des sondes opérationnelles ou aux essais effectués sur des sondes spéciales.




- Figure 14 -

C. Accord de la sonde.

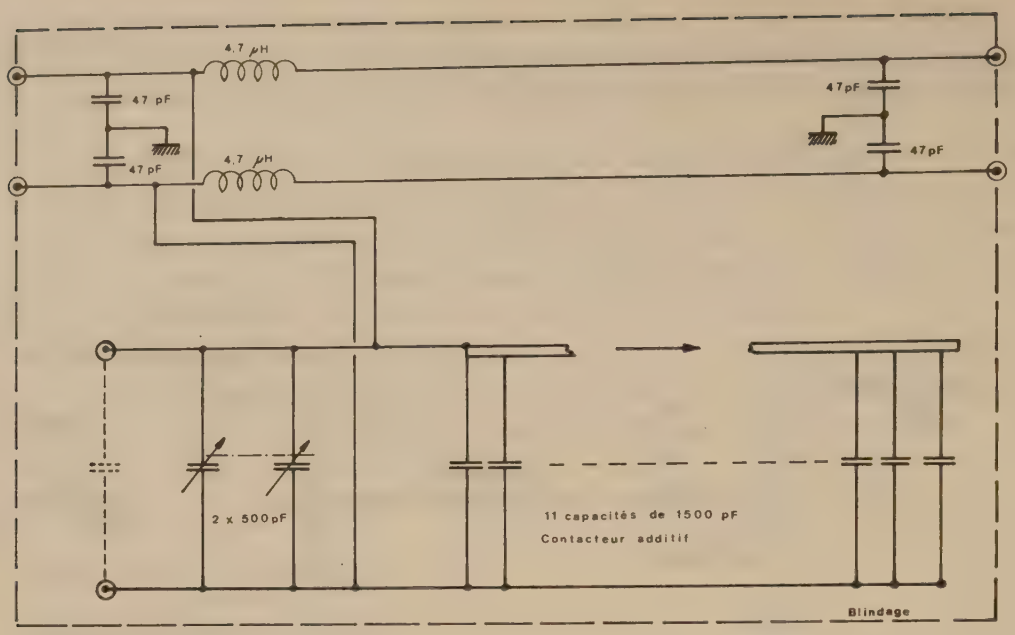
La valeur de l'inductance du bobinage nucléaire $L_1$ est de 1,38 H. L'accord de ce bobinage à la fréquence de LARMOR des protons (environ 1950 Hz) nécessite de connecter à ses bornes une capacité de 4830 pF. Les câbles coaxiaux assurant la liaison entre ce bobinage, situé dans la cabane de mesure 1, et le rack représente déjà une capacité de l'ordre de 1200 pF. Des sondes de type différent étant susceptibles d'être testées sur le rack, nous avons prévu un tiroir pouvant en compléter l'accord dans une gamme de valeur étendue.

Le signal nucléaire aux bornes d'une sonde accordée, en présence de polarisation électronique, est faible. Il est donc nécessaire de blinder soigneusement les circuits d'entrée du rack de mesure, en priorité le tiroir d'accord. Ce dernier est constitué par un tiroir 2U contenant :

- une série de 11 capacités fixes de 1500 pF, pouvant être additionnées par un contacteur spécial,
- une capacité variable (50 - 1000 pF).

Deux bornes, à l'intérieur du tiroir, permettant enfin d'augmenter encore la capacité parallèle si cela s'avérait utile.

Un filtre passe-bas, constitué par deux selfs de choc de 4,7 µH en série, des capacités de 47 pF connectées à la masse, élimine les tensions haute fréquence provenant des circuits de polarisation électronique, et qui, par rayonnement, apparaissent dans les circuits basse fréquence de la sonde. Grâce à ce filtrage simple et efficace, les entrées de l'amplificateur ne sont pas perturbées. La figure 15 donne le schéma du circuit d'accord.




- Figure 15 -
Accord de la sonde.

D. Amplificateur d'entrée.

Cet amplificateur, recevant la faible tension issue du bobinage nucléaire, devra présenter les caractéristiques suivantes :

- Impédance d'entrée élevée,
- Bruit minimum,
- Absence de distorsion de phase entre les tensions d'entrée et de sortie, dans une bande de fréquence relativement large,
- Gain élevé.

Nous avons utilisé, pour ce faire, une partie de l'amplificateur "de boucle" décrit par SALVI dans sa thèse [23], les données du problème étant exactement les mêmes. La particularité de cet amplificateur est la cascade de deux transformateurs de conception et de réalisation très spéciales, placés dans le circuit cathodique de deux doubles triodes E 188 CC choisies en vertu d'un faible bruit d'entrée et d'une microphonie minime.

Le potentiomètre de 100 Ω, placé également dans le circuit cathodique de la première double-triode, permet d'équilibrer les courants circulant dans le primaire du premier transformateur. On ajuste ainsi le taux de réjection à sa meilleure valeur.

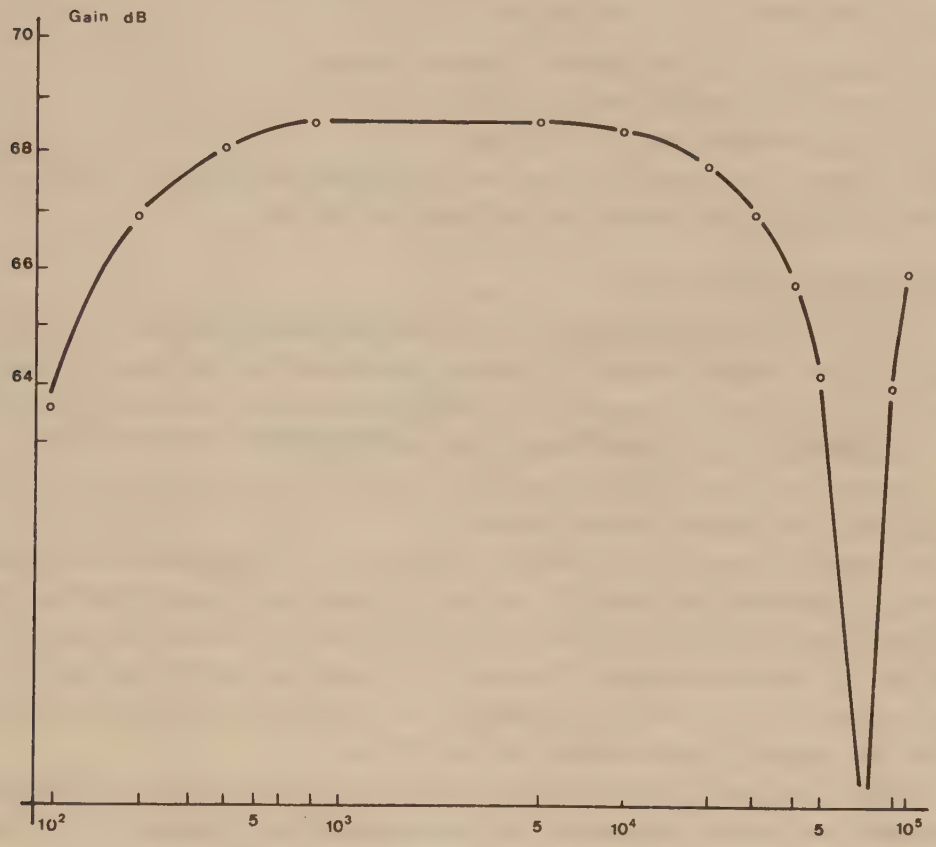
Le signal nucléaire, correctement amplifié, est disponible sur les deux cathodes d'un tube 12AU7, constituant deux sorties à basse impédance. Celle la plus utilisée est notée "Sortie Mesure". Elle correspond à un gain fixe de 3000 environ De là on attaquera, afin d'avoir un complément d'amplificateur réglagle, "l'amplificateur de sortie large bande".

La seconde, notée "Sortie bouclage", correspond à une amplification variable, par action sur le potentiomètre constituant la charge anodique du tube EF86. Elle sera utilisée lors des tests effectués sur des sondes opérationnelles. La tension disponible sur cette sortie est alors suffisante pour assurer le fonctionnement de la sonde en auto-oscillateur [36].

Les caractéristiques principales de cet amplificateur sont :

Gain entre 400 et 20 000 Hz = 68,5 dB $\pm$ 0,5 dB
Impédance d'entrée (2 kHz) = 1,8 MΩ
Bruit ramené à l'entrée = 2,8 µV eff.
Taux de réjection $\simeq$ 70 dB

La figure 16 donne le gain en fonction de la fréquence de cet amplificateur. Son amplification est linéaire jusqu'à une tension d'entrée de 3 mV eff.




- Figure 16 -

Amplificateur d'entrée. Gain en fonction de la fréquence.

E. Amplificateur de sortie "Large bande".

Son but est d'augmenter la valeur de la tension issue de l'amplificateur d'entrée de façon à l'amener dans une gamme de valeur plus commodément mesurable, sans apporter d'altération à la qualité de l'amplification.

Le gain de cet amplificateur est réglable par bonds de 10 dB, entre 20 et 60 dB. Sa bande passante recouvrant celle de l'amplificateur d'entrée, nous disposons donc d'une chaîne d'amplification large bande (400-20 000 Hz) pouvant prendre les valeurs : 89, 99, 109, 119, 129 dB. Dans la majorité des cas, nous travaillons sur la position 40 dB, c'est-à-dire avec une amplification totale de 109 dB.

Pour un signal nucléaire de 70 µV eff. à l'entrée du premier amplificateur, nous récupérons une tension d'environ 20 V eff. en sortie, pour un bruit de 0,7 V eff. Le rapport signal/bruit est donc de 29 dB dans ce cas. La mesure des

signaux nucléaires est correctement effectuée pour des tensions de sortie supérieures à 5 V eff.

Le circuit final de cet amplificateur est constitué par une double-triode montée en "cathode-follower". Sur la première cathode est connectée la sortie "Mesure". Un circuit de détection par diodes est associé à la deuxième cathode. La valeur de la tension détectée, proportionnelle à la valeur du signal nucléaire amplifié, pourra être enregistrée ou visualisée facilement.

Caractéristiques principales :

| | |
|---|---|
| Gain (400-20 000 Hz) | 20 - 30 - 40 - 50 - 60 dB |
| Bruit ramené à l'entrée | $\simeq$ 100 µV eff. |

Les figures 17 et 18 donnent respectivement :

- le gain en fonction de la fréquence,
- la caractéristique de détection,

de cet amplificateur. Son amplification est linéaire jusqu'à une tension d'entrée de 350 mV eff. lorsque l'on opère avec un gain de 40 dB.

F. Amplificateur Sélectif.

Lorsque les signaux nucléaires à détecter sont faibles, il devient nécessaire d'utiliser une chaîne d'amplification sélective. Le principal noyau étudié étant le proton, la bande passante que l'amplificateur est centrée sur 1950 Hz, fréquence de LARMOR pour un champ magnétique de 0,46 Oe.

L'augmentation de l'amplification jointe à une bande passante réduite améliore nettement le rapport signal/bruit.

Cet amplificateur est connecté en sortie de l'amplificateur large bande. Un exemple d'utilisation est alors le suivant : Gain de l'amplificateur large bande : 20 dB. Gain de l'amplificateur sélectif : 30 dB. Soit au total un gain de 119 dB avec les 69 dB de l'amplificateur d'entrée. Le bruit en sortie est de 0,25 V eff. environ. Un signal de 10 µV eff. aux bornes de la sonde donne une tension finale de 10 V eff., et le rapport signal/bruit est de 32 dB.

De même que pour l'amplificateur de sortie large bande, l'amplificateur sélectif possède en sortie un circuit de détection afin de pouvoir également enregistrer la tension continue, proportionnelle au signal nucléaire.

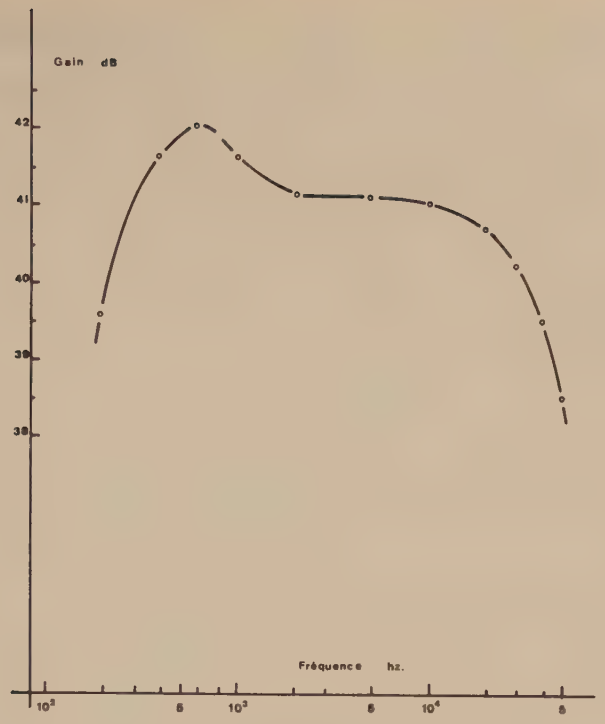
Caractéristiques principales :

| | |
|---|---|
| Gain (1950 Hz) | 20 - 24 - 27 - 30 dB |
| Bande passante (-3 dB) | 60 Hz |
| Fréquence centrale | 1950 Hz |
| Bruit ramené à l'entrée | $\simeq$ 8 mV eff. |

Les figures 19 et 20 donnent respectivement :

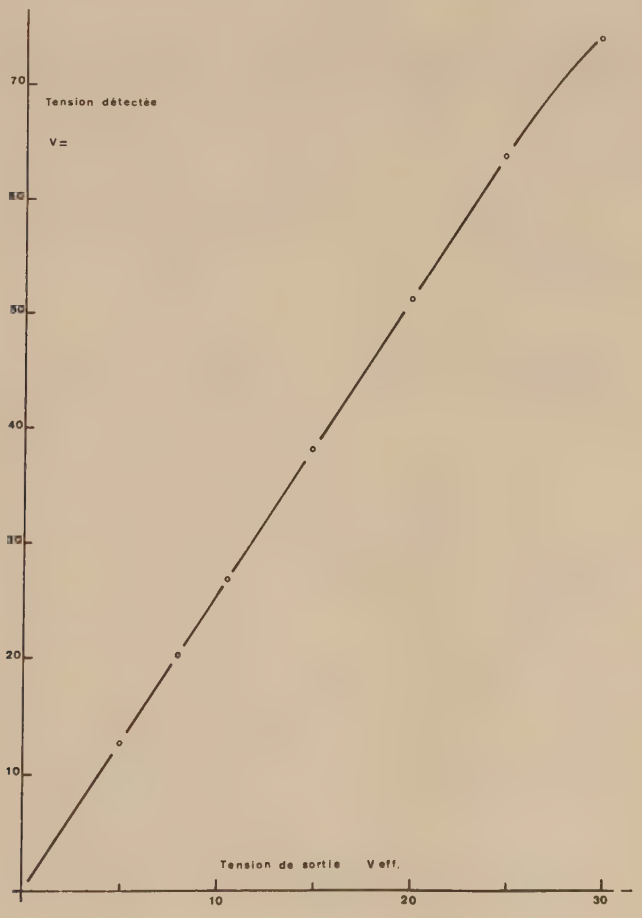
- le gain en fonction de la fréquence,
- la caractéristique de détection,

de cet amplificateur. Son amplification est linéaire jusqu'à une tension d'entrée de 2,2 V eff.



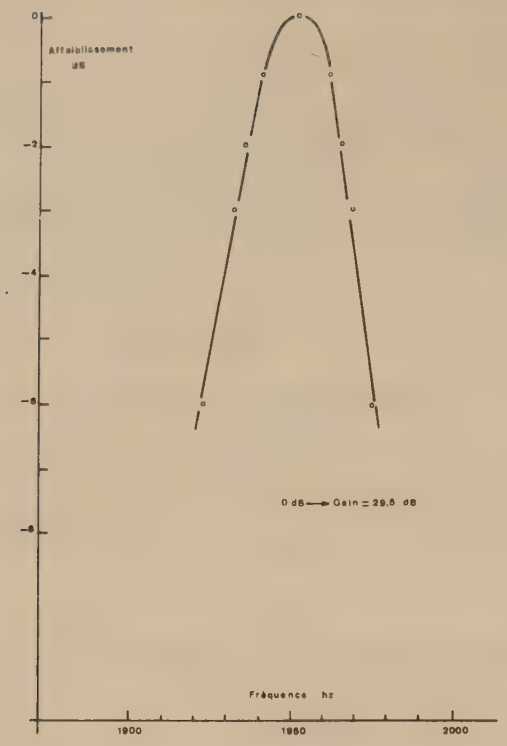

- Figure 17 -

Amplificateur large bande. Gain en fonction de la fréquence.



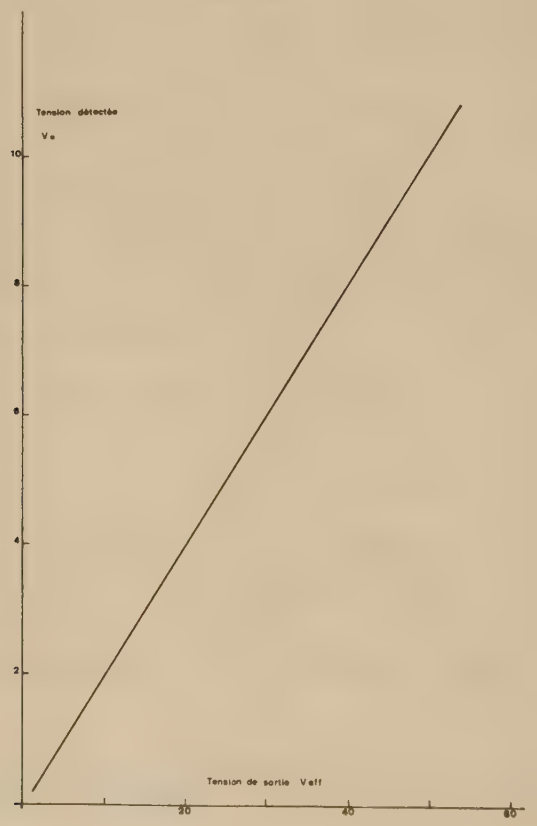

- Figure 18 -

Amplificateur de sortie. Caractéristique de détection.




- Figure 19 -

Amplificateur sélectif. Courbe de réponse en fréquence.




- Figure 20 -

Amplificateur sélectif. Caractéristique de détection.

III.3.2. Partie Haute Fréquence.

A. Générateur Haute Fréquence.

Un générateur haute fréquence, de marque WANDEL et GOLTERMAN type LMS - 68, à tiroir oscillateur interchangeable équipe le spectromètre, et constitue le maillon principal de la chaîne haute fréquence.

Deux tiroirs permettent de couvrir les bandes de fréquence suivantes :

LO-4 ..... 4 - 40 MHz

LO-40 .....40 - 108 MHz.

La puissance de sortie, de 1 watt maximum, permet déjà d'effectuer correctement les réglages d'accord et d'adaptation de la sonde.

La stabilité de la fréquence délivrée, après un "temps de chauffe" de 30 minutes est remarquable pour un générateur non piloté par un quartz. La précision sur la fréquence est donnée pour $\pm 5.10^{-4}$.

Mais, bien que cet appareil soit équipé d'un dispositif de réglage de la fréquence très souple, l'échelle de lecture de cette dernière n'est pas précise. Nous mesurons la fréquence à l'aide d'un fréquencemètre-chronomètre ROCHAR type A 1439, équipé d'un tiroir diviseur A 1141 B (200 MHz). La détermination des fréquences optimales, correspondant aux deux transitions électroniques en champ faible, est faite avec une précision pouvant atteindre $10^{-5}$ ce qui est suffisant en pratique.

B. Amplificateur de Puissance.

Le volume de nos échantillons est tel qu'une puissance de 1 watt n'est pas suffisante pour saturer complètement les transitions électroniques et l'utilisation d'un amplificateur de puissance s'avère nécessaire. L'expérience nous a montré qu'il serait utile de disposer d'une puissance de l'ordre d'une dizaine de watts. Notre choix s'est porté sur un amplificateur MILLEN auquel nous avons joint une alimentation pouvant fournir une haute tension de 600 volts.

Le schéma de cet amplificateur et de son alimentation est donné par la figure 21.

Essentiellement constitué par un tube 829 B, l'unité MILLEN dispose d'accords grille et plaque interchangeables. Les plages couvertes avec différents jeux de selfs sont données par la figure 22.

La puissance de sortie est fonction de :

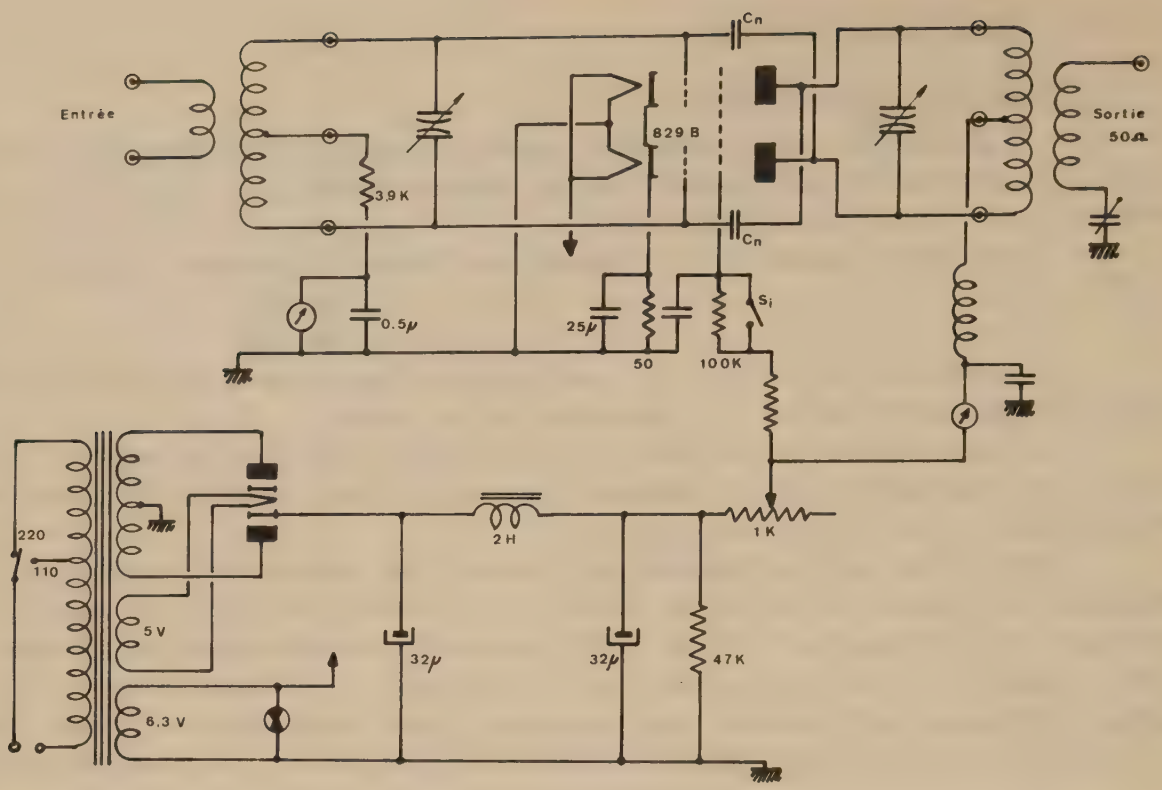
- la puissance à l'entrée de l'amplificateur,
- la haute tension d'alimentation du tube.

L'interrupteur noté Si permet également de diminuer la puissance de sortie d'un certain facteur en abaissant la tension d'alimentation de l'écran.

Les capacités Cn sont en fait des conducteurs solidaires des sorties plaques du tube, et dont la position judicieuse par rapport à ce dernier élimine d'une façon efficace les oscillations spontanées.

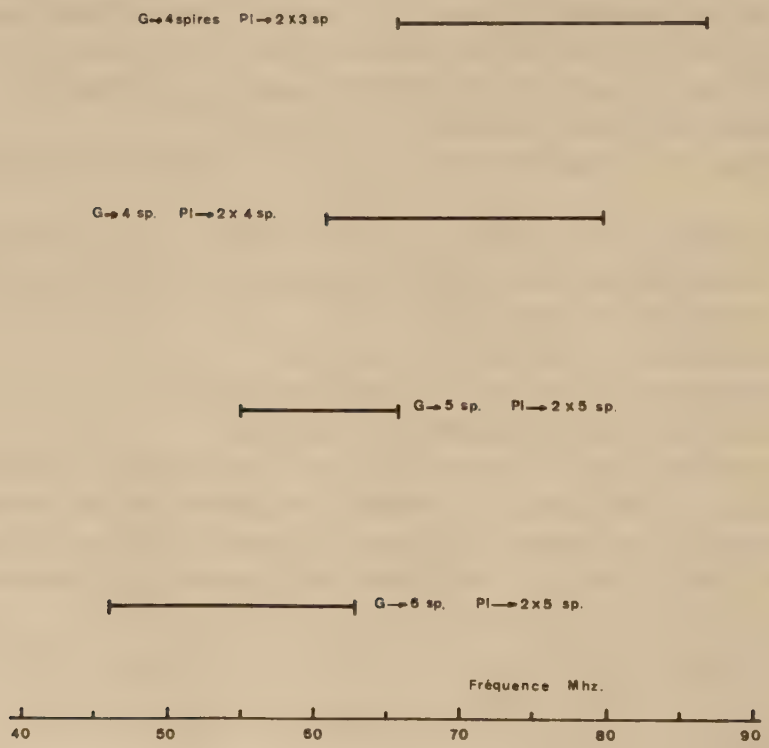
Les milliampéremètres inclus dans les circuits grille et plaque servent à dégrossir les accords de ces circuits.

Son impédance de sortie est de 50 Ω.




- Figure 21 -

Amplificateur de puissance




- Figure 22 -

Amplificateur de puissance.
Bandes de fréquence couvertes avec $P_s \geq 5$ watts.

C. Mesure de la puissance Haute Fréquence et de l'adaptation.

Il faut connaître, à chaque instant, la puissance émise de l'amplificateur vers la sonde et pouvoir contrôler si l'adaptation de la cavité H.F. est correcte.

Ces vérifications se font à l'aide d'un wattmètre-TOS Mètre placé en série, au départ du câble d'alimentation H.F. Nous utilisons un appareil de marque BIRD ELECTRONIC Co. "Thruline", modèle 43, à sonde interchangeable, d'impédance 50 Ω, fonctionnant dans la bande 50 - 125 MHz. La mesure de la puissance "aller" et "retour" se fait simplement en retournant le sens de la sonde dans son logement. La puissance effective sur la cavité de la sonde de mesure est fournie par la relation :

$$P_s \simeq \frac{Pd}{1,4}$$

L'étalonnage du wattmètre BIRD est vérifié périodiquement par comparaison avec un wattmètre hyperfréquence FERISOL type NA 101 C, équipé d'une monture à thermistors, type S 402, compensée en température, couvrant la bande de fréquence de 30 MHz à 10 GHz. On adjoint à cet appareil un atténuateur de 30 dB pour pouvoir mesurer des puissances allant jusqu'à 10 watts.

III.3.3. Mesure et enregistrement.

A. Voltmètre électronique.

La valeur de la tension du signal nucléaire, que nous nommerons "Hauteur de Raie", est mesurée, en volts efficaces, par un voltmètre électronique PHILIPS, type GM 6012.

Suivant la chaîne d'amplification utilisée, ce voltmètre sera donc connecté soit en sortie de l'amplificateur de sortie large bande, soit de l'amplificateur de sortie sélectif. Il permettra également la mesure précise de la tension d'injection (champ $H_1$).

Son étalonnage sera évidemment contrôlé périodiquement. Sa gamme de mesure s'étend entre 1 mV et 300 V eff. pleine échelle, dans une bande de fréquence allant de 2 Hz à 1 MHz.

B. Oscilloscope.

Nous disposons d'un oscilloscope TEKTRONIX, type 531 afin de visualiser les signaux issus du spectromètre.

Sa base de temps pourra fournir la tension en dent de scie utilisée pour alimenter les bobines de HELMHOLTZ lors des balayages en champ. La synchronisation entre le balayage et le cadrage de la raie nucléaire sur l'écran est ainsi parfaitement assurée lorsque la valeur du courant circulant dans les bobines est correctement réglée.

C. Enregistrement.

La tension détectée, disponible soit sur la sortie de l'amplificateur large bande, soit sur la sortie de l'amplificateur sélectif, sera connectée sur l'entrée de l'enregistreur par l'intermédiaire d'un pont résistif (circuit de réglage de l'enregistrement), permettant d'ajuster la valeur de la tension à la plage de l'enregistreur.

L'enregistreur utilisé devra avoir une vitesse de déroulement du papier uniforme et rigoureusement calibrée. La connaissance parfaite de cette vitesse et de l'amplitude totale du balayage permet alors de mesurer directement la valeur de la largeur de la raie nucléaire sur l'enregistrement.

III.3.4. Balayage en champ.

Pour l'enregistrement des raies nucléaires nous disposons d'un balayage en champ composé d'une paire de bobines de HELMOLTZ alimentées par le courant issu de la base de temps de l'oscilloscope.

La largeur des raies nucléaires étant de l'ordre de 10 $\gamma$ (1 $\gamma = 10^{-5}$ Oe), un balayage de $\pm$ 25 $\gamma$ autour de la valeur du champ requis par la relation de LARMOR est suffisant. Des résistances, placées en série dans le système de bobines, permettent de régler la plage de balayage. La tension continue apparaissant aux bornes de la sortie "détectée" de l'amplificateur de sortie large bande (ou de l'amplificateur sélectif suivant le cas) lorsque les conditions de résonance sont réalisées, est connectée sur l'amplificateur vertical de l'oscilloscope. Il reste alors à régler la fréquence d'excitation pour que la raie nucléaire se dessine sur l'écran. La synchronisation entre le balayage et la visualisation est automatiquement réalisée.

Afin de ne pas déformer les raies nucléaires, le balayage doit être lent. L'expérience nous a conduit à prendre, pour les 50 $\gamma$ nécessaires, la durée maximum donnée par la base de temps de l'oscilloscope, soit 2 minutes. Durant ce laps de temps, les variations aléatoires de la valeur du champ magnétique terrestre peuvent perturber l'enregistrement. Dans la technique du relevé "point par point", on prend la valeur moyenne du signal nucléaire pour chaque valeur de la fréquence d'excitation affichée et cela conduit à des résultats plus reproductibles que ceux donnés par le balayage.

III.3.5. Alimentation.

Une alimentation stabilisée, du type ALS 400, fournit la haute tension de 250 volts continus nécessaire aux différents amplificateurs du spectromètre.

Les filaments de tous les tubes sont alimentés en courant continu, de façon à atténuer au maximum les bruits à 50 Hz. Un système redresseur, alimenté par les 6,3 volts 50 Hz de l'alimentation ALS 400 branché en tampon sur une batterie Fe-Ni de 6,2 volts, assure cette alimentation.

# CHAPITRE IV

GENERALITES.

RADICAUX LIBRES TESTES.

PARAMETRES LIES A LA POLARISATION DYNAMIQUE. CHOIX DES SOLVANTS.

PREPARATION DE LA SOLUTION.

DESOXYGENATION.

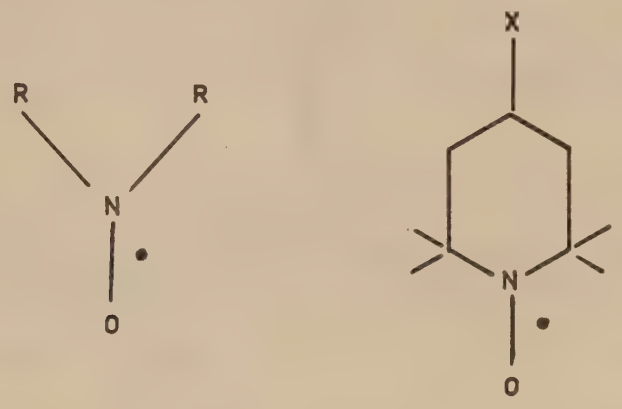
DEUTERIATION DES RADICAUX.

CHAPITRE IV

GENERALITES.

Un radical libre est une molécule qui possède un électron non apparié.

La structure moléculaire de deux types de radicaux libres étudiés peut se schématiser de la manière suivante :




où seules les parties R et X varient lorsque l'on passe d'un nitroxyde à un autre.

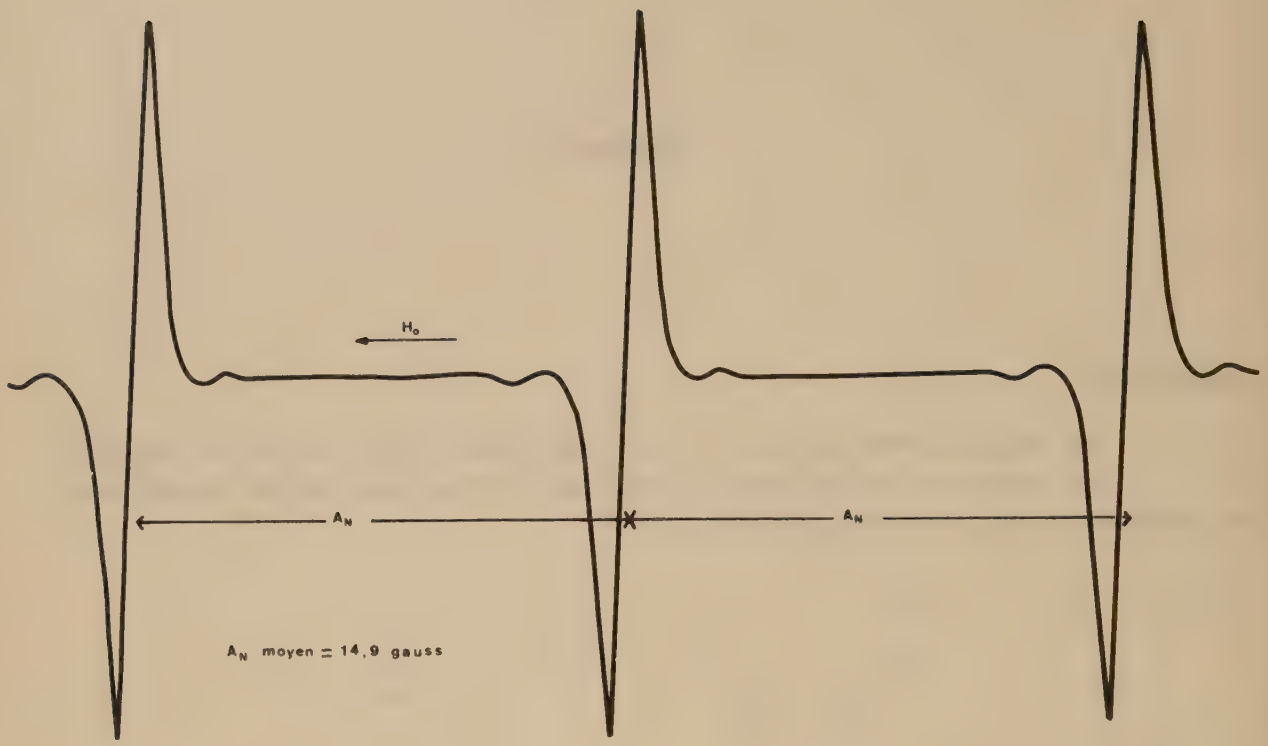
Un radical, en solution dans un solvant donné, se caractérise tout d'abord, en ce qui concerne nos applications, par deux paramètres mesurés en champ magnétique élevé (3000 gauss), à l'aide des techniques de Résonance Paramagnétique Electronique. Ce sont :

$A_n$ - Valeur moyenne de l'écart, en gauss, séparant les trois raies de résonance dues au noyau de l'azote (Chap. II)

$\Delta H$ - Largeur, en gauss, de la raie centrale (Transition B-E de la figure 7).

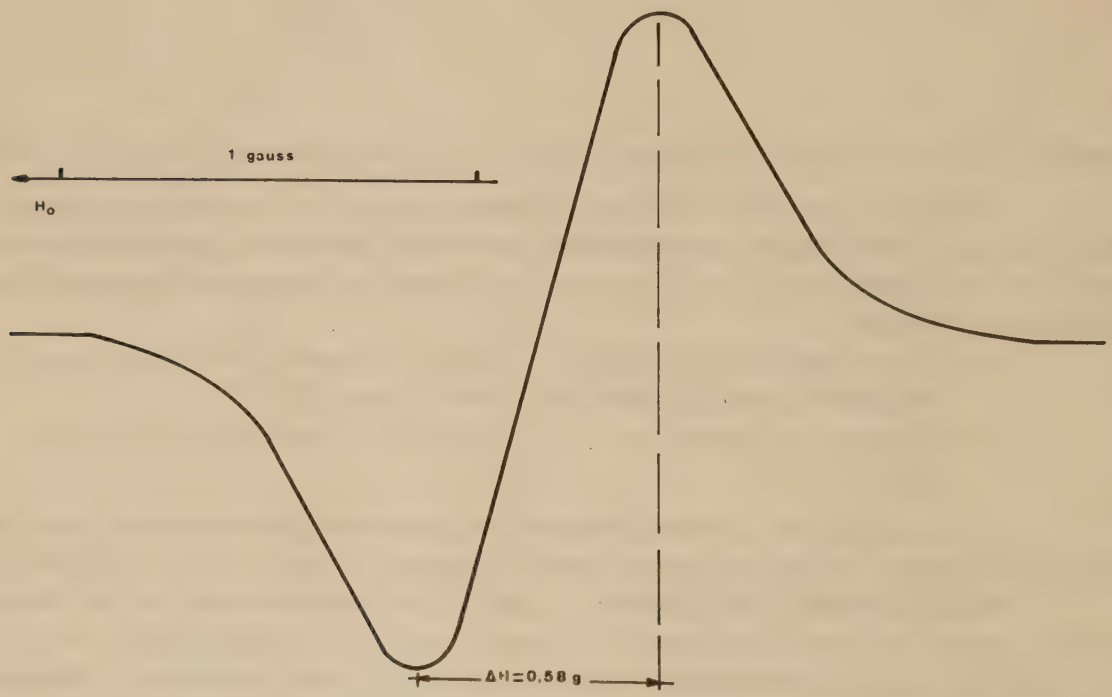
$A_n$ se mesure sur l'enregistrement des dérivées premières des trois raies obtenues pour cette valeur de champ, comme le montre le spectre de la figure 23.

Afin de mesurer avec précision $\Delta H$, il faut enregistrer la raie centrale avec un balayage en champ plus faible, comme le montre l'enregistrement de la figure 24. Pour un réglage particulier du spectrographe on note également l'amplitude de la raie centrale ; des contrôles périodiques, s'étalant sur plusieurs années quelquefois, ont été effectués afin de s'assurer de la stabilité du radical en solution.




- Figure 23 -

Spectre en champ magnétique élevé du TANO M/1000 dans du diméthoxyéthane.




- Figure 24 -

TANO M/1000 dans du diméthoxyéthane. Largeur de la raie centrale.

RADICAUX LIBRES TESTES.

Les premières expériences concernant la polarisation dynamique en champ magnétique faible ont été faites par ABRAGAM, SOLOMON, FREYCENON et COMBRISSON au CEN Saclay. Le radical libre utilisé est le SEL de FREMY, connu dès 1845. Ces travaux conduisent à des résultats prometteurs ; FREYCEMON et SOLOMON construisent un magnétomètre utilisant ce radical [17]. Il en est de même à Grenoble où les premiers appareillages réalisés par BONNET et SALVI d'une part, SERVOZ-GAVIN d'autre part, ont pour point commun l'utilisation de ce même radical.

Mais, comme nous le soulignons dès le premier chapitre, l'instabilité du Sel de FREMY ne satisfait pas aux conditions imposées à un magnétomètre opérationnel. En effet, ce radical n'est soluble que dans l'eau. Son efficacité, pour une température ambiante normale (environ 20°C) est de l'ordre d'une quinzaine de jours et devient bien moindre si la température s'élève. Sa stabilité est fonction du pH de la solution, et il faut dissoudre dans l'eau une certaine quantité de carbonate de sodium pour améliorer la conservation.

Il fallait donc que des chimistes portent leurs efforts sur l'étude et la fabrication d'un radical stable, présentant une structure hyperfine, très avantageuse pour obtenir un coefficient de polarisation élevé.

Pour ce faire, une équipe de chercheurs, implantée au CEN Grenoble sous la direction de A. RASSAT, obtiendra rapidement toute une série de radicaux nitroxydes parmi lesquels plusieurs s'avèreront stables et susceptibles d'être utilisés en magnétométrie.

Le tableau 1 donne la liste des radicaux dont nous avons relevé les caractéristiques. Le premier en date est le DTBN (1961). Puis apparaîtront l'année suivante les nitroxydes de la série pipéridinique, tétraméthylés en 2, 2, 6, 6. Cette forme confère au groupement nitroxyde une grande stabilité [37]. La description de ces radicaux libres, les méthodes de fabrication, leurs caractéristiques ont fait l'objet de nombreuses publications, dont une partie est donnée par les références [37 à 44].

Tous les radicaux cités dans le tableau 1 sont solides à la température ambiante, exception faite pour le DTBN qui est un liquide visqueux rouge foncé. Ils sont solubles dans une grande quantité de solvants.

PARAMETRES LIES A LA POLARISATION DYNAMIQUE. CHOIX DES SOLVANTS.

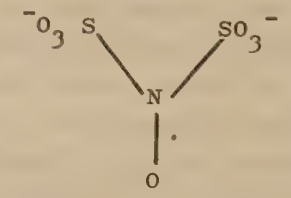
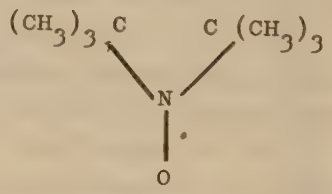
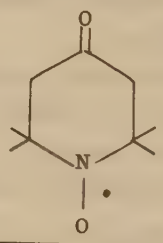
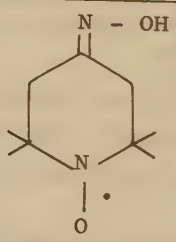
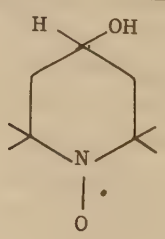
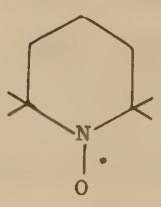
Les paramètres influant sur la valeur du coefficient de polarisation dynamique peuvent se classer sommairement en trois catégories :

- ceux relatifs au radical libre,
- ceux relatifs au solvant (noyaux à polariser),
- ceux relatifs à la liaison entre les deux systèmes de spins.

A. Paramètres liés au radical libre.

- Ecart hyperfin $A_n$. La valeur de l'écart en champ nul $\Omega_o$, directement liée à $A_n$ par la relation (5), rentre dans l'équation (7) donnant la valeur théorique du coefficient de polarisation. Il faut donc, en principe, utiliser un radical présentant un $A_n$ important.

TABLEAU 1

| APPELLATION COMMUNE | DENOMINATION CHIMIQUE | FORMULE DEVELOPPEE |
|---|---|---|
| SEL de FREMY | NITROSODISULFONATE de POTASSIUM |  |
| DTBN ou 2TBN | Di t-BUTYL NITROXYDE |  |
| TANO ou TANONE | TETRAMETHYLE-2, 2, 6, 6 PIPERIDONE-4 OXYLE-1 |  |
| TANOXIME | TETRAMETHYLE-2, 2, 6, 6 PIPERIDONE-OXYME-4 OXYLE-1 |  |
| TANOL | TETRAMETHYLE-2, 2, 6, 6 PIPERIDINOL-4 OXYLE-1 |  |
| TANANE | TETRAMETHYLE-2, 2, 6, 6 PIPERIDINE OXYLE-1 |  |

- Largeur de raie électronique $\Delta H$. Une raie électronique sera d'autant plus facile à saturer que sa finesse sera grande, et, pour des conditions de travail normales, la polarisation sera plus élevée. De plus, l'écart en fréquence entre les deux transitions électroniques intéressantes en champ faible n'étant pas très grand, si les raies électroniques sont larges, en saturant l'une on risque de toucher la seconde. Cette dernière donnant une polarisation de signe opposé à celle issue de la première, le coefficient de polarisation en est affecté.

La largeur des raies électroniques est liée au nombre de spins nucléaires existant dans la molécule de radical, et à la valeur des différents couplages existant entre eux et l'électron célibataire. Certains radicaux nitroxydes seront plus aptes, de par leur structure, à l'obtention d'un coefficient de polarisation élevé.

- Concentration - La largeur de raie électronique est fonction de la concentration radicalaire dans le solvant. Il faudrait travailler avec de faibles concentrations afin d'obtenir des raies étroites. Il faut cependant assez de radical libre dissous pour obtenir une polarisation optimum.

- Deutériation - La deutériation du radical, par l'affinement des raies électroniques qu'elle entraîne, augmente le facteur de polarisation.

- Oxygène dissous - De la même façon, l'élimination de l'oxygène dissous dans le solvant, affinant les raies électroniques, joue un rôle important sur l'augmentation de la polarisation obtenue.

- Température - La température ayant un effet sur l'amplitude et la largeur des raies électroniques, ce paramètre influe également sur la polarisation.

B. Paramètres liés au solvant.

- Np. Le signal nucléaire recueilli aux bornes du bobinage de la sonde du spectromètre (ou du magnétomètre) est fourni par les protons de la solution incluse dans la sonde. Le nombre de protons Np contenu dans cette solution semble donc être un facteur important pour le choix du solvant.

Il est évident que le solvant utilisé devra garantir la parfaite conservation des propriétés physiques du radical dissous, ce qui va exclure les acides et autres liquides pouvant présenter des réactions néfastes avec les radicaux libres en général.

- $\eta$ . L'expérience a prouvé que, pour obtenir un signal nucléaire convenable, la viscosité du solvant se devait d'être comprise entre certaines limites dont il sera question au chapitre suivant.

- Oxygène dissous. L'oxygène dissous dans le solvant élargit également la raie nucléaire et son élimination augmente nettement le signal nucléaire obtenu.

- Température. La température influe sur la viscosité du solvant. Mais en dehors de cet aspect, il en est un autre, plus important peut-être. En effet, les solutions utilisées dans la pratique doivent être opérationnelles, c'est-à-dire fournir un signal nucléaire convenable dans une gamme s'étendant de -40 à 70°C.

- Zk. Le coefficient de KOSOWER, lié à la polarité du solvant, a une influence sur l'écart hyperfin An et, de ce fait, peut jouer un rôle sur le facteur de polarisation.

C. Paramètres relatifs à la liaison.

Les paramètres relatifs à la liaison entre les deux systèmes de spins sont mal connus. Ils sont probablement déterminés par les processus de relaxation du système de spins S vers le système de spins I. La connaissance de ces processus, dont l'expression est contenue dans le facteur f de la relation (6) permettrait de mieux interpréter certains résultats. La mesure de ces paramètres, pour des champs magnétiques faibles, nécessite des installations qui n'existent pas actuellement dans notre laboratoire.

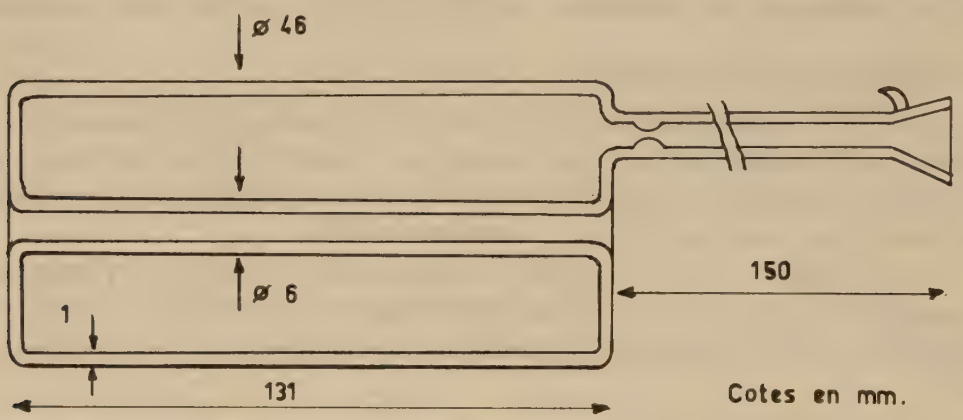
Problèmes liés à la sonde à double effet.

Pour des raisons techniques [36], [45], la sonde du magnétomètre comporte en fait deux solutions. Sur l'une, la transition haute (A-F de la figure 6) est saturée, tandis que pour la seconde ce sera la transition basse (D-E de la figure 6). Afin d'utiliser qu'un seul générateur HF de pompage, il faut donc que la fréquence de la transition haute de la première solution corresponde à celle de la transition basse de la seconde, ce qui va restreindre le choix final des solvants et soulever un problème de superposition de transitions qui sera exposé au chapitre suivant.

Flacon de mesure.

Le flacon de mesure se présente, avant remplissage, sous la forme donnée par la figure 25.

- Figure 25 -




Il est en verre pyrex, et d'une contenance maximale de 160 cc. Toutefois, afin de pouvoir effectuer des mesures jusqu'à une température de 75°C, il faut prévoir une "bulle", permettant l'expansion du liquide. On ne rentre donc effectivement qu'environ 150 cc de solution.

Une fois rempli et fermé par soudure à l'endroit de l'étranglement du tube de remplissage, le flacon sera placé dans la sonde de mesure qui est conçue pour le recevoir (photographie de la page 28).

PREPARATION DE LA SOLUTION.

Nous préparons 200 cc de solution de façon à remplir facilement le flacon de mesure.

Les concentrations indiquées lors des mesures, pour les solutions testées, sont des concentrations volumiques, à la température ambiante.

Dans le cas d'une solution composée avec du TANO, ce radical ayant une masse moléculaire de 170,235, il faudra donc peser 34 mg pour obtenir une concentration de M/1000. L'erreur sur la pesée étant au maximum de 0,2 mg, elle n'affectera la concentration que d'une valeur minime. Dans le cas où une concentration nettement plus faible est nécessaire, on part en général d'une concentration à M/1000 qui est alors diluée jusqu'à l'obtention de la concentration désirée.

Les solvants utilisés sont toujours les plus purs possibles. Toutes les manipulations seront entourées de grandes précautions en vue de conserver cette pureté chimique et afin de ne pas introduire des impuretés magnétiques dans les solutions.

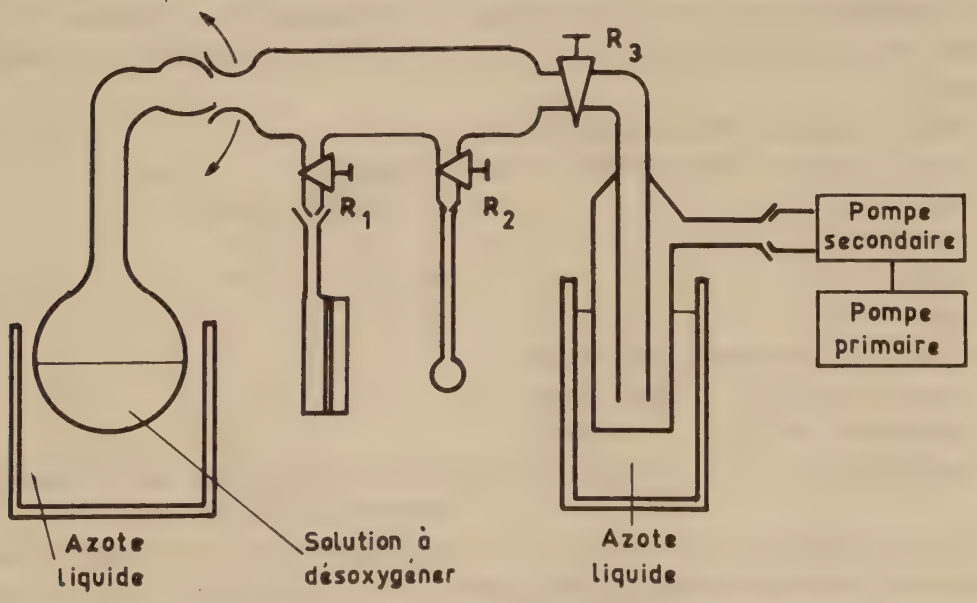
DESOXYGENATION.

L'oxygène dissous dans le solvant, en plus ou moins grande quantité est néfaste à l'obtention d'un bon signal nucléaire. Ce gaz étant paramagnétique, son moment magnétique, fluctuant, va agir sur le coefficient de polarisation en perturbant à la fois les largeurs de raie électronique et nucléaire. Ces actions se traduisent donc comme un effet secondaire tendant à diminuer le couplage entre l'électron célibataire du radical et les protons du solvant.

Plusieurs techniques de désoxygénation ont été essayées dans notre laboratoire. Celle qui nous a donné les meilleurs résultats consiste en une suite de congélation et de réchauffement sous vide de la solution.

L'appareillage utilisé, réalisé en verre pyrex, est schématiquement représenté par la figure 26.

- Figure 26 -




La solution à désoxygéner est placée dans un ballon possédant un rodage conique qui permettra, dans la phase finale, son retournement afin de transvaser le liquide dans le flacon et dans le tube test pour spectrographie RPE.

Le flacon et le tube sont raccordés au corps de l'appareillage par l'intermédiaire de rodages coniques.

Les deux robinets R1 et R2 faciliteront le dosage du liquide dans les deux récipients à remplir. Le robinet principal R3 permet d'isoler l'enceinte du système de pompage. Un piège à azote liquide est placé en série, entre l'enceinte et la pompe à vide secondaire, afin d'éliminer au mieux les retours possibles de vapeurs vers la pompe.

Le groupe de pompage est composé d'une pompe à vide primaire, à palettes, et d'une pompe à vide secondaire, à huile. Les canalisations sont disposées de façon à pouvoir prévider l'enceinte avant d'y créer un vide secondaire.

Une fois remplis, le flacon et le tube seront scellés à l'aide d'un chalumeau gaz-oxygène. Cette opération réclame certaines précautions car la plupart des solvants testés sont inflammables.

Un cycle de désoxygénation se déroule de la façon suivante :

- la solution, placée dans le ballon, est plongée dans l'azote liquide. La congélation étant réalisée, un vide primaire ($10^{-3}$ Torr) est établi dans l'enceinte et dans les récipients à remplir, puis un vide secondaire ($5.10^{-4}$ à $10^{-5}$ Torr). Les trois robinets sont alors ouverts.

- après une demi-heure de pompage environ, le robinet principal est fermé, isolant ainsi l'enceinte. Le vase Dewar contenant l'azote liquide est enlevé et remplacé par un récipient contenant de l'eau tiède. La pression qui va s'établir dans l'enceinte sera la somme des pressions partielles : pression du solvant en phase gazeuse, pression des gaz préalablement dissous dans la solution.

- lorsque toute la solution a retrouvé la phase liquide, elle est de nouveau congelée. Une grande partie des gaz dissous demeure en phase gazeuse, et sera pompée lors de la réouverture du robinet principal.

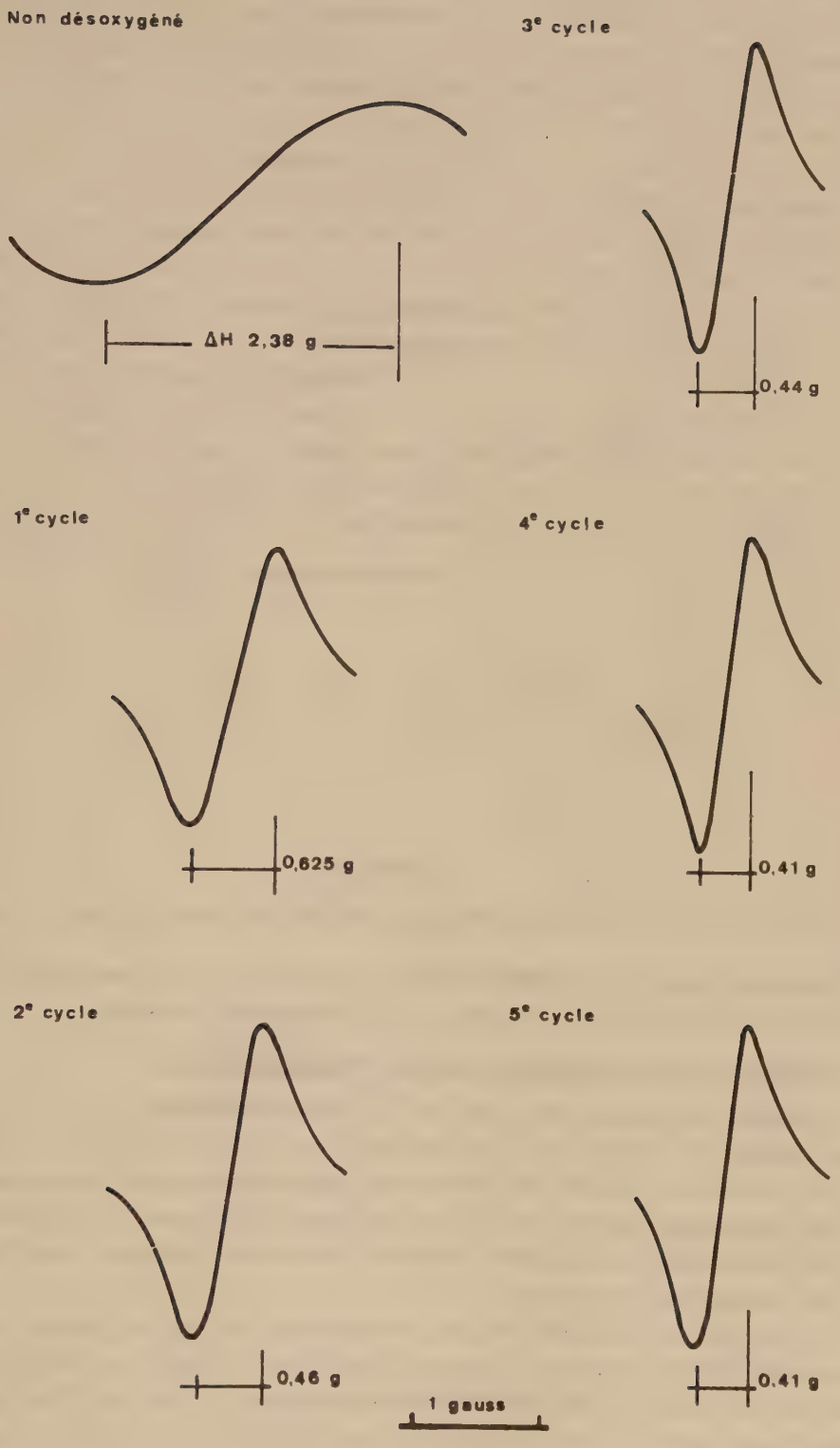
En procédant ainsi à 5 cycles de congélation-réchauffement, on arrive à extraire pratiquement tout l'oxygène dissous. L'évolution de la largeur de la raie centrale du spectre RPE montre l'efficacité de ce procédé. Les figures 27a à 27f représentent respectivement, pour une solution de TANO deutérié M/1000 dans de l'alcool méthylique,

27a Solution non désoxygénée.
27b Solution désoxygénée en vide primaire.
27c " " 1 cycle de vide secondaire
27d " " 2 " " " "
27e " " 3 " " " "
27f " " 4 " " " "

avec les conditions de mesure suivantes :

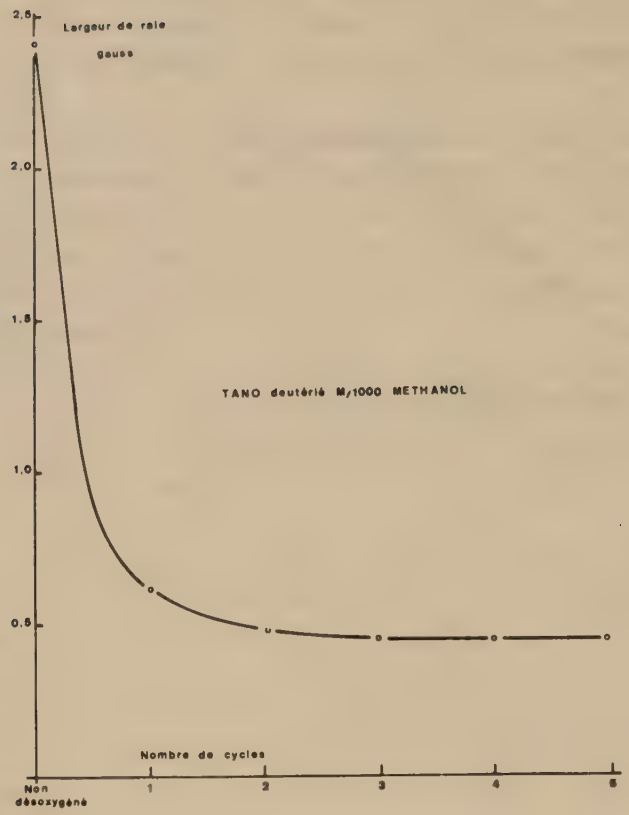
Champ directeur : 3360 gauss.
Puissance HF : 10 mW.
Modulation : - 0,02 gauss (sauf pour le tube non désoxygéné où la modulation est de 0,4 g).

Sur le graphique de la figure 28 sont reportées les valeurs de cette largeur de raie en fonction du nombre de cycles de désoxygénation. Pour certains solvants, capables de dissoudre beaucoup d'oxygène, la raie nucléaire en champ magnétique faible ne sera pas visible dans le cas d'une solution non désoxygénée. C'est le cas de l'éther éthylique, ayant à 20°C une teneur en oxygène de 45%. Par contre, une solution de TANO M/1000 dans ce solvant donnera, correctement désoxygénée, une raie nucléaire fine et d'amplitude convenable.




- Figure 27 -

TANO deutérié M/1000 méthanol.
Influence de la désoxygénation sur la largeur de raie R.P.E.




- Figure 28 -

Influence de la désoxygénation sur la largeur de raie R.P.E.

Pour une solution de TANO M/1000 dans de l'eau, l'amélioration sera de 170%, l'eau, en moyenne, ne contenant que 5% d'oxygène dissous.

Elimination des péroxydes dans certains solvants.

Certains solvants, tels que le 1.2.dimétoxyéthane, le 1.1.diétoxyéthane, forment, au contact de l'air, des péroxydes. Ceux-ci sont responsables d'un affaiblissement du signal nucléaire en détruisant progressivement le radical.

Un traitement approprié de ces solvants [46] permet d'éliminer ces péroxydes. Le dimétoxyéthane, qui s'est avéré un excellent solvant, peut être ainsi utilisé dans les sondes de magnétomètre.

Ce traitement consiste en une ébullition (82°C) au reflux du solvant à traiter en présence d'hydrure de lithium aluminium, durant une heure environ. Une petite fraction du solvant traité est alors récupérée et on lui fait subir un test avec une solution acide d'iodure de potassium. Si la réaction est négative (pas de changement de couleur), les péroxydes ont été éliminés et le solvant doit être utilisé rapidement. Il faut s'assurer que l'hydrure de lithium-aluminium employé soit de bonne qualité, car ce produit peut devenir inefficace après une conservation dans de mauvaises conditions.

Ce traitement demande quelques précautions, l'hydrure de lithium aluminium réagissant violemment en présence d'eau.

DEUTERIATION DES RADICAUX.

Les trois raies composant le spectre RPE d'un radical nitroxyde sont en fait l'enveloppe d'une structure hyperfine, non résolue, due aux interactions entre le spin de l'électron et les spins des protons du radical. Cette interaction est une cause d'élargissement des raies électroniques. Un affinement de ces raies est donc très souhaitable. Leur saturation devenant meilleure, une amélioration sensible du coefficient de polarisation dynamique sera obtenue. Cet affinement est réalisé par la deutériation qui consiste, dans une molécule de radical, à remplacer les protons par des deutons. Le couplage deuton-électron étant 6,5 fois plus faible, les raies électroniques seront nettement plus fines. Pour le TANO la deutériation des groupements méthyles, fortement couplés (0,12 gauss) à l'électron célibataire, est prépondérante. Celle des hydrogènes en $\alpha$ des carbonyles l'étant moins, car le couplage est nettement plus faible, (0,02 gauss).

R. CHIARELLI [47] a réussi une deutériation quasi totale des radicaux TANO et DTBN. L'amélioration du coefficient de polarisation dynamique en champ faible est conforme aux prévisions établies grâce aux mesures effectuées en champ magnétique élevé, en ce qui concerne le TANO deutérié. Ces résultats seront exposés et chiffrés au chapitre suivant.

CHAPITRE V

MESURES EFFECTUEES SUR LES SOLUTIONS.

- CHAMP MAGNETIQUE ELEVE.
    - Effets dus aux solvants.
    - Mesure des largeurs de raies.
- CHAMP MAGNETIQUE FAIBLE.
    - Mesures effectuées.
    - Choix des radicaux.
    - Etude des radicaux en solution.
        - Sel de FREMY dans l'eau.
        - TANO dans différents solvants.
    - Utilisation du dimétoxyéthane dans la sonde à double effet. Superposition des fréquences.
    - Deutériation du TANO. Gain de la deutériation.
        - TANO deutérié dans différents solvants.
    - Evolution du signal nucléaire avec la température.
    - TANO dans des solvants fluorés.
    - DTBN dans différents solvants.
    - Deutériation du DTBN. Gain de la deutériation.
- FACTEUR DE POLARISATION RELATIF.
- CROISEMENT DE FREQUENCE.

# CHAPITRE V

## MESURES EFFECTUEES SUR LES SOLUTIONS.

Le choix des meilleurs solvants pour l'application des nouveaux radicaux nitroxydes à la polarisation dynamique en champ magnétique faible a été le but principal des nombreuses mesures que nous avons effectuées.

Dans un premier temps, lorsque la sonde du magnétomètre ne comportait qu'une seule solution, il fallait déterminer le solvant opérationnel qui donnerait le signal nucléaire maximum. Ensuite, il a fallu rechercher les deux solutions les mieux adaptées au fonctionnement de la sonde à double effet.

D'autre part, les différents critères de recherche nous ont conduits à tester de nombreux solvants qui, de prime abord n'étaient pas convenables, mais dont l'étude pourrait améliorer nos connaissances sur les phénomènes régissant la polarisation dynamique en champ faible.

Les mesures effectuées sur ces solutions radicalaires sont de deux sortes :

- celles effectuées en champ magnétique élevé (3200 g) à l'aide d'un spectromètre RPE,
- celles effectuées en champ magnétique très faible, en utilisant le spectrographe décrit au Chapitre III. Le champ magnétique terrestre est alors le champ directeur.

### - MESURES EN CHAMP MAGNETIQUE ELEVE -

Quoique notre propos ne soit pas d'étudier les solutions radicalaires en champ élevé, il a cependant été nécessaire de mesurer les caractéristiques essentielles que sont l'écart hyperfin $A_n$ et la largeur de raie électronique $\Delta H$. (Nous avons choisi de mesurer la largeur de la raie centrale). La connaissance de ces valeurs facilitera la recherche des fréquences de polarisation en champ faible et contribuera au choix des solutions à tester complètement. La hauteur crête-crête du signal RPE, mesuré sur la dérivée de la raie centrale également, servira à contrôler la stabilité du radical dans le temps.

Le tube pour spectrographe sera rempli avec la même solution désoxygénée qui sera mesurée en champ faible, ou alors avec une solution qui sera désoxygénée directement dans le tube (Chapitre IV, p. 51). C'est un tube en verre pyrex de diamètre extérieur égal à 5 mm pour un diamètre intérieur de 1 mm, dimensions permettant de mesurer tous les solvants, y compris ceux qui sont polaires, sans trop amortir le coefficient de surtension de la cavité du spectrographe.

Ces mesures, au spectrographe RPE, sont nettement plus rapides que celles effectuées avec le spectrographe à champ faible sur les flacons de mesure. Le contrôle de la stabilité des solutions sera, de ce fait, plus souvent fait sur les tubes que sur les flacons.

Les différents radicaux cités dans le tableau 1 ont tout d'abord été dissous dans de l'eau, avec une concentration de M/500 [43], [48]. Le tableau 2 donne la valeur de l'écart hyperfin $A_n$, de la largeur de raie $\Delta H$, ainsi que la valeur de la fréquence correspondant à l'écart en champ nul $\Delta Wo$, calculée à l'aide de la relation (Chap. II, p. 11)

$$Fo = 4,2 \cdot A_n$$

Fo = MHz

$A_n$ = Gauss

TABLEAU 2

| RADICAL | ECART HYPERFIN $A_n$ Gauss | LARGEUR DE RAIE $\Delta H$ Gauss | FREQUENCE EN CHAMP NUL MHz |
|---|---|---|---|
| Sel de FREMY | 13,05 ± 0,1 | 0,21 ± 0,05 | 54,8 |
| DTBN | 17,10 | 0,51 | 71,8 |
| TANO | 16,00 | 0,56 | 67,2 |
| TANOXIME | 16,30 | 0,63 | 68,5 |
| TANOL | 17,00 | 1,63 | 71,4 |
| TANANE | 17,20 | 1,31 | 72,2 |

Le TANOL et le TANANE ont des raies électroniques nettement plus larges que les trois autres nitroxydes stables. Elles seront donc plus difficiles à saturer.

Effets dus aux solvants.

Lorsque l'on dissout un radical dans différents solvants, la valeur de l'écart hyperfin et de la largeur de raie électronique évoluent d'un solvant à l'autre. Nous avons été amenés à mesurer ces valeurs pour un assez grand nombre de solvants, en utilisant principalement les radicaux suivants :

TANO
TANO deutérié
DTBN
DTBN deutérié

Le tableau 3 donne ces valeurs de $A_n$. On trouvera également dans ce tableau les valeurs des fréquences correspondant aux transitions "haute" et "basse", pour la valeur du champ magnétique terrestre au chalet de mesure (0,45920 Oe. en moyenne). La précision sur la mesure de ces fréquences étant supérieure d'un ordre

de grandeur à celle avec laquelle on mesure $A_n$, le calcul permet de retrouver une valeur de $A_n$ plus exacte.

En effet, si on se reporte au diagramme des niveaux d'énergie en champ très faible (Chap. II, p. 21), et si l'on admet que dans la gamme des valeurs du champ magnétique terrestre les niveaux E et F sont des droites, on peut écrire :

$$Fo = \frac{F_H + F_B}{2}$$

Cette valeur de Fo permet de calculer $A_n$.

$$A_{nc} = \frac{Fo}{4,2} \text{ en gauss.}$$

Pour diverses raisons toutes ces solutions n'ont pas été mesurées en champ faible, et les valeurs des deux fréquences de transition manquent alors.

TABLEAU 3

| RADICAL | CONCENTRATION | SOLVANT | $A_n$ Mesuré Gauss ± 0,1G | $F_B$ MHz ± 0,1MHz | $F_H$ MHz ± 0,1MHz | $A_n$ Calculé Gauss ± 0,02g |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Td | 1000 | CYCLOHEXANE | 14,1 | 59,25 | 61,25 | 14,35 |
| Tn | 1000 | NONANE | 14,2 | 58,65 | 61,60 | 14,32 |
| Tn | 1000 | HEXANE | 14,2 | | | |
| Tn | 1000 | HEXANE 2,5 DIMETHYL | 14,2 | 59,00 | 61,50 | 14,35 |
| Tn | 1000 | PENTANE | 14,2 | | | |
| Tn | 1000 | DIETOXYETHANE | 14,3 | 59,65 | 62,40 | 14,53 |
| Td | 1000 | METHYLCYCLOHEXANE | 14,3 | | | |
| Tn | 500 | HEPTANE | 14,3 | 58,00 | 61,50 | 14,23 |
| Td | 6000 | PENTANE | 14,3 | | | |
| Td | 6000 | Cis Trans 1,3 DIMETHYL-CYCLOHEXANE | 14,3 | | | |
| Td | 6000 | ETHYL CYCLOHEXANE | 14,3 | | | |
| Td | 6000 | METHYL CYCLOPENTANE | 14,3 | | | |
| Tn | 1000 | CUMENE | 14,4 | 60,00 | 62,40 | 14,57 |
| Tn | 1000 | ETHER ETHYLIQUE | 14,4 | 59,25 | 62,25 | 14,46 |
| Td | 6000 | ETHER ETHYLIQUE | 14,4 | | | |
| Tn | 1000 | TOLUENE | 14,4 | | | |
| Td | 1000 | CHLOROBENZENE | 14,5 | 60,50 | 62,35 | 14,62 |
| Tn | 1000 | TETRALINE | 14,5 | | | |
| Td | 1000 | ORTHODICHLOROBENZENE | 14,5 | 60,65 | 62,50 | 14,66 |
| Tn | 1000 | BENZENE | 14,5 | 60,00 | 62,50 | 14,58 |
| Td | 1000 | BENZENE | 14,5 | 60,35 | 62,35 | 14,61 |
| Td | 1000 | METADICHLOROBENZENE | 14,5 | 60,50 | 62,35 | 14,62 |
| Tn | 1000 | ACETATE d'ETHYLE | 14,5 | 60,00 | 62,50 | 14,58 |
| Td | 1000 | ACETATE d'ETHYLE | 14,5 | 60,30 | 62,45 | 14,61 |
| Tn | 1000 | TETRAHYDROFURANE | 14,5 | | | |
| Tn | 500 | ANYDRIDE ACETIQUE | | 61,00 | 63,25 | |
| Tn | 1000 | CHLOROFORME | 14,5 | 61,50 | 63,75 | 14,91 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Td | 1000 | FLUOROBENZENE | 14,5 | 60,50 | 62,50 | 14,64 |
| Tn | 1000 | DIMETHOXYETHANE traité | 14,6 | 60,05 | 62,60 | 14,60 |
| Td | 1000 | DIMETHOXYETHANE traité | 14,6 | 60,35 | 62,60 | 14,63 |
| Tn | 500 | TETRAFLUOROMETHYLBENZENE | | 60,40 | 62,75 | 14,66 |
| Tn | 1000 | DIGLYME | 14,6 | 60,40 | 62,60 | 14,64 |
| Td | 1000 | ACETONE | 14,6 | 60,50 | 62,70 | 14,67 |
| Td | 1000 | ACETATE de METHYLE | 14,6 | 60,50 | 62,60 | 14,65 |
| Td | 1000 | ACETATE de PROPYLE | 14,6 | 60,30 | 62,30 | 14,59 |
| Tn | 1000 | DIMETHYL FORMAMIDE | 14,6 | 60,90 | 63,05 | 14,76 |
| Tn | 1000 | DIMETHYL PHOSPHITE | | 61,00 | 63,10 | 14,77 |
| Td | 1000 | ACETONITRILLE | 14,7 | 61,20 | 63,40 | 14,83 |
| Tn | 1000 | DIMETHYL SULFOXYDE | 14,8 | | | |
| Tn | 1000 | 2 METOXYETHANOL | 14,9 | 61,85 | 64,00 | 14,98 |
| Tn | 1000 | ETHANOL | 14,9 | 62,25 | 64,65 | 15,11 |
| Td | 1000 | ETHANOL | 14,9 | 62,60 | 64,50 | 15,13 |
| $Tn^{15}$ | 1000 | EAU | 22,6(°) | 62,50 | 63,85 | 22,56(°) |
| Tn | 1000 | ALCOOL TETRAHYDROFURFURYLIQUE | 14,9 | | | |
| Tano-Oxo | 1000 | METHANOL | | 62,65 | 65,10 | |
| Tn | 1000 | METHANOL | 15,0 | 62,65 | 65,00 | 15,20 |
| Td | 1000 | METHANOL | 15,0 | 62,90 | 64,90 | 15,21 |
| Td | 1000 | PROPANOL | 15,0 | 62,50 | 64,35 | 15,10 |
| Td | 1000 | DIETHYLENE GLYCOL | 15,0 | 62,50 | 65,30 | 15,21 |
| Tn | 1000 | ALCOOL ISOPROPYLIQUE | 15,0 | | | |
| Tn | 1000 | ALCOOL ISOBUTYLIQUE | 15,0 | | | |
| Td | 6000 | ALCOOL BUTYLIQUE | 15,1 | | | |
| Tn | 500 | 111 TRIFLUOROPROPANOL 2 | | 63,75 | 65,75 | 15,42 |
| Td | 6000 | TRIETHYLENE GLYCOL | 15,1 | | | |
| DTBN | 1000 | DIMETOXYETHANE traité | 15,3 | 66,10 | 63,80 | 15,46 |
| Td | 6000 | PYRIDINE | 15,3 | | | |
| Tn | 800 | TRIFLUOROETHANOL | | 65,00 | 66,90 | 15,70 |
| Tn | 1000 | ETHYLENE GLYCOL | 15,4 | | | |
| Td | 1000 | ETHYLENE GLYCOL | 15,4 | 63,50 | 66,00 | 15,42 |
| Tn | 500 | AMMONIAQUE | 15,8 | 65,65 | 69,75 | 16,12 |
| Td | 6000 | ALDEHYDE FORMIQUE | 15,8 | | | |
| Td | 1000 | 2, 2, 2 TRIFLUORO-ETHANOL | 15,8 | | | |
| Tn | 1600 | EAU | 16,0 | 66,80 | 68,60 | 16,12 |
| Td | 1000 | EAU | 16,0 | 66,80 | 68,60 | 16,12 |
| Tn | 1000 | EAU LOURDE | 16,0 | | | |
| DTBN | 1000 | METHANOL | 16,0 | 67,15 | 69,50 | 16,27 |
| DTBNd | 1000 | METHANOL | 16,0 | 67,15 | 69,30 | 16,24 |
| TANOXIME | 500 | EAU | 16,3 | 67,90 | 70,10 | |
| TANOL | 500 | EAU | 17,0 | 69,20 | 74,10 | |
| DTBN | 1000 | EAU | 17,1 | 71,50 | 73,25 | 17,23 |
| DTBNd | 1000 | EAU | 17,1 | 71,50 | 73,25 | 17,23 |
| TANANE | 1000 | EAU | 17,2 | 71,00 | 74,50 | 17,32 |

(°) L'azote $N^{15}$ a un spin égal à 1/2.

Mesure des largeurs de raie.

Afin de ne pas altérer la largeur naturelle des raies de résonance électronique, il faut que la profondeur de modulation utilisée lors de la mesure soit de l'ordre du dixième de la largeur de raie. La fréquence de modulation, sur le spectrographe VARIAN type E3 utilisé est fixe et égale à 100 KHz. Une puissance UHF trop grande risque également d'élargir la raie. Les raies les plus fines que nous ayons mesurées se situant aux alentours de 0,2 à 0,3 gauss, les réglages suivants ont été normalisés pour nos mesures :

Puissance : 10 mW
Profondeur de modulation : 0,02 Gauss.
Constante de temps : 0,3 sec.

Le tableau 4 donne les valeurs de la largeur de la raie centrale pour des solutions de TANO deutérié, à M/6000 dans différents solvants.

TABLEAU 4

LARGEUR DE LA RAIE ELECTRONIQUE CENTRALE POUR DU TANO DEUTERIE M/6000 DANS DIFFERENTS SOLVANTS.

| SOLVANTS | ΔH Gauss ± 0,05 Gauss |
|---|---|
| FORMALDEHYDE | 0,20 |
| EAU LOURDE | 0,20 |
| EAU | 0,20 |
| CUMENE | 0,22 |
| DIGLYME | 0,23 |
| 2 METOXYETHANOL | 0,23 |
| DIMETHYL FORMAMIDE | 0,24 |
| TETRALINE | 0,25 |
| PYRIDINE | 0,25 |
| 2 NITROPROPANE | 0,26 |
| TETRACHLORURE DE CARBONE | 0,26 |
| METHANOL | 0,26 |
| ETHYLENE GLYCOL | 0,28 |
| ETHYL BUTHYL CETONE | 0,28 |
| ETHANOL | 0,28 |
| DIMETOXYETHANE | 0,28 |
| ACETATE D'ETHYLE | 0,28 |
| METHYL BUTHYL CETONE | 0,28 |
| PROPANOL | 0,28 |
| ACETONITRILE | 0,29 |
| DIISOPROPYLAMINE | 0,30 |
| BENZENE | 0,30 |
| CYCLOHEXENE | 0,30 |
| DIPROPYLAMINE | 0,30 |

| | |
|---|---|
| XYLENE | 0,30 |
| TOLUENE | 0,31 |
| DIETHYLENE GLYCOL | 0,31 |
| ETHYL CYCLOHEXANE | 0,31 |
| DIISOBUTHYLAMINE | 0,31 |
| ACETONE | 0,31 |
| TRIETHYLENE GLYCOL | 0,32 |
| METHYL CYCLOHEXANE | 0,33 |
| BUTANOL | 0,34 |
| Cis Trans 1,3 DIMETHYL CYCLOHEXANE | 0,35 |
| CYCLOHEXANE | 0,35 |
| METHYL CYCLOPENTANE | 0,36 |
| HEPTANE | 0,39 |
| HEXANE | 0,45 |
| ETHER ETHYLIQUE | 0,46 |
| PENTANE | 0,49 |

Le tableau 5 donne, pour des solutions de TANO et de TANO deutérié à M/1000, les largeurs de la raie centrale. Ce tableau fait ressortir l'affinement des raies électroniques, exprimé en pourcentage, apporté par la deutériation du radical.

TABLEAU 5

ΔH DANS DIFFERENTS SOLVANTS POUR TANO et TANO DEUTERIE
GAIN DE LA DEUTERIATION.

| SOLVANTS | ΔH gauss ± 0,05 g | | GAIN |
|---|---|---|---|
| | TANO M/1000 | TANOd M/1000 | % |
| 222 TRIFLUOROETHANOL | | 0,26 | |
| EAU LOURDE | 0,33 | | |
| EAU | 0,38 | 0,29 | 24 |
| AMMONIAQUE | 0,40 | | |
| DIMETHYL SULFOXYDE | 0,48 | | |
| ETHYLENE GLYCOL | 0,50 | 0,30 | 40 |
| CHLOROBENZENE | | 0,31 | |
| METADICHLOROBENZENE | | 0,32 | |
| ORTHODICHLOROBENZENE | | 0,33 | |
| PROPANOL | | 0,34 | |
| DIETHYLENE GLYCOL | 0,52 | 0,38 | 27 |
| 2 METOXYETHANOL | 0,53 | | |
| DIMETHYLFORMAMIDE | 0,53 | | |
| ETHANOL | 0,57 | 0,41 | 28 |
| ISOBUTANOL | 0,58 | | |
| ISOPROPANOL | 0,59 | | |
| DIBUTYLOXIDE | 0,60 | | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| BENZENE | | 0,41 | |
| CUMENE | 0,60 | | |
| DIGLYME | 0,62 | | |
| METHANOL | 0,62 | 0,42 | 32 |
| ACETATE DE PROPYLE | | 0,43 | |
| FLUOROBENZENE | | 0,43 | |
| n HEXENE 2 | | 0,48 | |
| DIMETOXYETHANE | 0,64 | 0,50 | 22 |
| HEXANE DIMETHYL | 0,66 | | |
| DIETOXYETHANE | 0,69 | | |
| ACETATE D'ETHYLE | 0,68 | 0,46 | 32 |
| CYCLOHEXANE | 0,70 | 0,46 | 34 |
| NONANE | 0,70 | 0,52 | 26 |
| ACETONITRILLE | | 0,53 | |
| ACETATE DE METHYLE | | 0,57 | |
| TRIETHYLAMINE | | 0,61 | |
| PENTANE | 0,72 | | |
| ETHER ETHYLIQUE | 0,74 | | |
| HEPTANE | 0,76 | | |
| ACETONE | | 0,65 | |

Le tableau 6 donne les mêmes renseignements que le tableau 5, pour les radicaux DTBN et DTBN deutérié. La stabilité dans le temps du DTBN est inférieure à celle du TANO. Aussi ce radical n'a été étudié que dans ces trois solvants, son intérêt pratique en magnétométrie étant moindre.

TABLEAU 6

ΔH DANS DIFFERENTS SOLVANTS pour DTBN et DTBN DEUTERIE
GAIN DE LA DEUTERIATION

| SOLVANTS | ΔH gauss ± 0,05 g | | GAIN |
|---|---|---|---|
| | DTBN M/1000 | DTBNd M/1000 | % |
| EAU | 0,35 | 0,25 | 29 |
| METHANOL | 0,62 | 0,54 | 19 |
| DIMETOXYETHANE | | 0,65 | |

- MESURES EN CHAMP MAGNETIQUE FAIBLE -

Les mesures effectuées en champ magnétique faible vont revêtir une grande importance pour le choix des solutions opérationnelles possibles. Les caractéristiques principales d'une sonde de magnétomètre ont été exposées au Chapitre III.1.A., et pour obtenir un rapport signal/bruit important, il devient essentiel de disposer de solutions radicalaires délivrant un signal nucléaire élevé dans une gamme de température allant de -40 à 70°C.

Le nombre de solvants dans lesquels les radicaux nitroxydes (mis à part le sel de FREMY) sont solubles est très grand. Nous avons noté les paramètres pouvant jouer sur la hauteur du signal nucléaire délivré par un certain solvant. Mais, en définitive, aucune loi liant ces différents paramètres n'existant, nous avons tout d'abord recherché les solvants dont les points de congélation et d'ébullition répondent à la gamme de température citée plus haut, excluant toutefois :

- les acides,
- la plupart des cétones et amines,

solvants dans lesquels le radical a de très fortes chances de perdre ses propriétés.

Le nombre de protons contenu dans le volume de solvant, la viscosité, la largeur de la raie électronique en champ élevé sont également des facteurs limitatifs.

Ces considérations nous ont conduit à mesurer les caractéristiques complètes d'un certain nombre de solutions. Après en avoir relevé les caractéristiques en champ élevé ($A_n$, $\Delta H$), un flacon de mesure est élaboré afin d'être mesuré en champ faible.

Mesures effectuées.

Toutes les courbes relevées à l'aide du spectromètre à champ faible auront, en ordonnée, la valeur du signal nucléaire. En abscisse on notera, soit :

- la fréquence de polarisation électronique → Spectre électronique.
  Paramètres : Température
  Puissance HF
  Tension BF (champ $H_1$)
- la puissance du champ de polarisation → Saturation HF.
  Paramètres : Température
  Fréquence HF
  Tension BF
- la tension BF (champ $H_1$) → Saturation BF.
  Paramètres : Température
  Fréquence HF
  Puissance HF
- la fréquence d'excitation nucléaire → Largeur de raie nucléaire.
  Paramètres : Température
  Fréquence HF
  Puissance HF
  Tension BF
- la température → Signal nucléaire en fonction de la température.
  Paramètres : Fréquence HF
  Puissance HF
  Tension BF

Ces courbes sont relevées avec une amplification du signal nucléaire constante, toujours notée.

La connaissance de tous ces paramètres permettra alors de déterminer les conditions optimales d'utilisation des solutions radicalaires.

Choix des radicaux.

Nous avions à notre disposition, en plus du sel de FREMY, les radicaux élaborés par le laboratoire de COP, cités dans le tableau 1 du Chapitre IV.

Les caractéristiques, en champ élevé, ont été mesurées en solution aqueuse. Connaissant donc l'écart hyperfin pour chacune de ces solutions, nous en avons relevé le spectre électronique en champ faible (°) pour déterminer les fréquences de polarisation. De plus, ces spectres, relevés dans des conditions identiques, donneront des informations sur la valeur du signal délivré, bien que les conditions de saturation optimales ne soient pas forcément réalisées. Ces mesures, datant de 1962-1963, ont été faites avec un spectromètre légèrement différent ; la sonde utilisée alors n'était pas celle décrite ici. De ce fait, ces mesures ne seront pas directement comparables avec celles qui suivront, conservant cependant une valeur relative.

Les figures 29 et 30, représentent les spectres électroniques des solutions "non désoxygénées" :

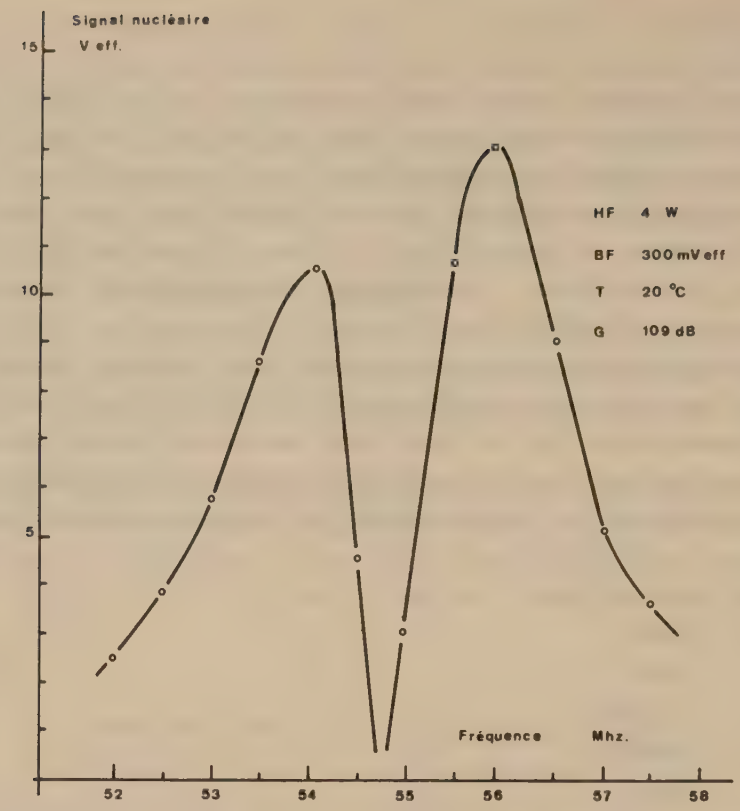
| | | | |
|---|---|---|---|
| Figure 36 | SEL de FREMY | M/500 | EAU |
| Figure 37 | TANO | - | - |
| | TANOL | - | - |
| | TANOXIME | - | - |
| | TANANE | - | - |
| | DTBN | - | - |

Le tableau 7, résume les données que l'on peut retirer de l'étude de ces spectres :

TABLEAU 7

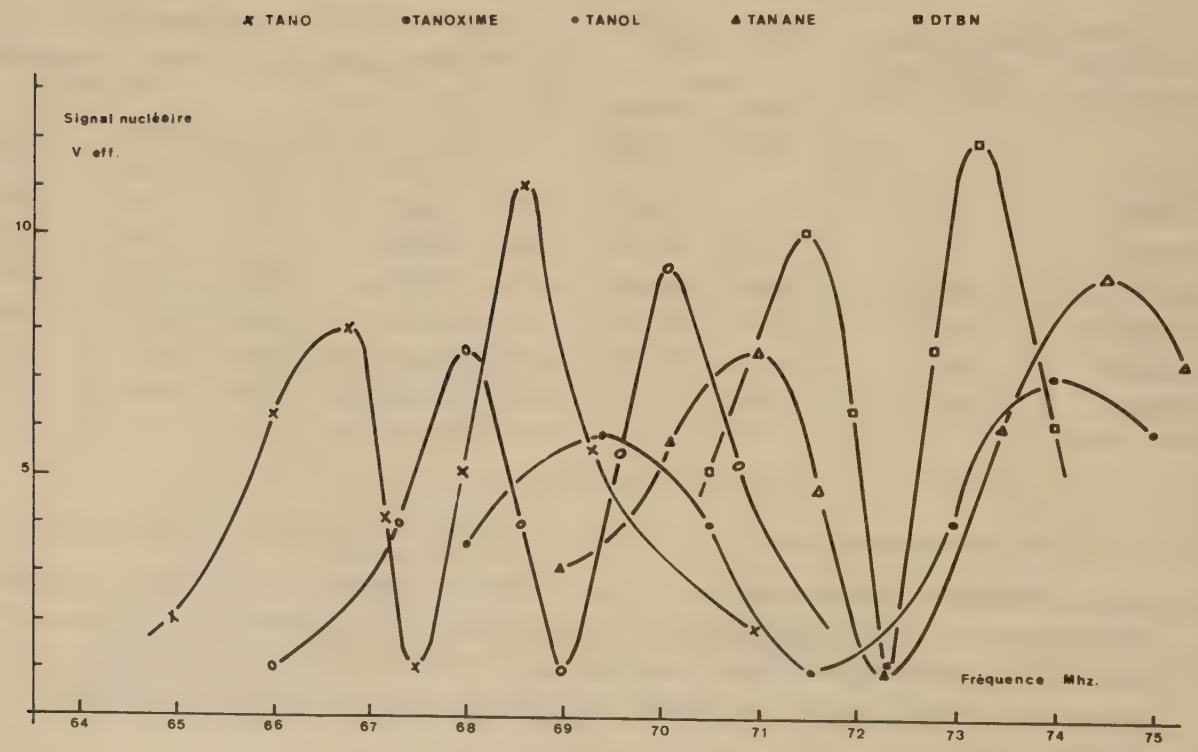
| Radical M/500 EAU | Fréquence en champ nul, calculée MHz | Fréq. élec. MHz | | $F_H - F_B$ MHz | ΔH à mi-hauteur | | Signal nucléaire relatif | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Haute $F_B$ | Basse $F_H$ | | $F_B$ | $F_H$ | $F_H$ | $F_B$ |
| Sel de FREMY | 54,8 | 54,10 | 55,90 | 1,80 | 1,50 | 1,50 | 1,00 | 0,82 |
| DTBN | 71,8 | 71,50 | 73,25 | 1,75 | 1,55 | 1,45 | 0,88 | 0,78 |
| TANO | 67,2 | 66,80 | 68,60 | 1,80 | 1,55 | 1,40 | 0,85 | 0,62 |
| TANOXIME | 68,5 | 68,00 | 70,10 | 2,10 | 1,40 | 1,50 | 0,71 | 0,58 |
| TANANE | 72,2 | 71,00 | 74,50 | 3,50 | 2,30 | 3,10 | 0,69 | 0,57 |
| TANOL | 71,4 | 69,40 | 74,15 | 4,75 | 3,30 | 2,80 | 0,54 | 0,45 |

(°) Le spectromètre ne disposant pas d'une détection sensible à la phase, les deux résultantes sont représentées avec le même signe. Par rapport à la tension d'injection, la tension nucléaire délivrée par l'excitation de la raie haute est déphasée de 180°, tandis que celle délivrée par la raie électronique basse a la même phase.




- Figure 29 -

Sel de FREMY en solution aqueuse M/400. Non désoxygénée.
Spectre électronique en champ magnétique faible.




- Figure 30 -

Radicaux nitroxydes en solution aqueuse M/1000.
Spectres électroniques en champ faible.

La largeur des raies électroniques en champ magnétique faible est liée à celle mesurée en champ magnétique élevé. La valeur du signal nucléaire délivré par la saturation de la raie électronique haute est toujours plus important que celui délivré par la saturation de la raie basse. Le rapport entre la valeur de ces deux signaux est plus élevé en pratique que celui prévu par la théorie (1,2 en moyenne pour 1,06).

Le sel de FREMY devant être remplacé, nous avons étudié le plus complètement possible les deux nouveaux radicaux présentant le meilleur coefficient d'amplification, c'est-à-dire :

TANO

DTBN

Les caractéristiques d'une solution acqueuse de sel de FREMY, de fraîche fabrication, ont également été relevées afin de permettre certaines comparaisons.

Etude des radicaux en solution.

Sel de FREMY dans de l'eau.

La concentration optimale du sel de FREMY a été déterminée par les premières mesures de A. SALVI [23] et de P. SERVOZ-GAVIN [49]. Elle est de 0,7 grammme par litre, correspondant à une concentration de M/400 environ.

La figure 31 donne le spectre électronique d'une telle solution, désoxygénée par un barbotage d'azote de 30 minutes (°). Les raies électroniques avec une largeur à mi-hauteur de 1,2 MHz, sont fines et corroborent bien la mesure effectuée en champ élevé (0,21 g).

Les figures 32 et 33 donnent respectivement la saturation HF et la saturation BF. Le gain apporté par la désoxygénation est appréciable. On ne peut toutefois pas le chiffrer d'une façon précise car, d'une solution à l'autre, la hauteur du signal nucléaire variait avec la qualité du sel, sa conservation, l'efficacité du barbotage d'azote.

Le signal délivré par une bonne solution est important, conduisant lors de son application aux premières sondes de magnétomètre, à un rapport signal/bruit très correct pour une température d'utilisation de l'ordre de 20°C.

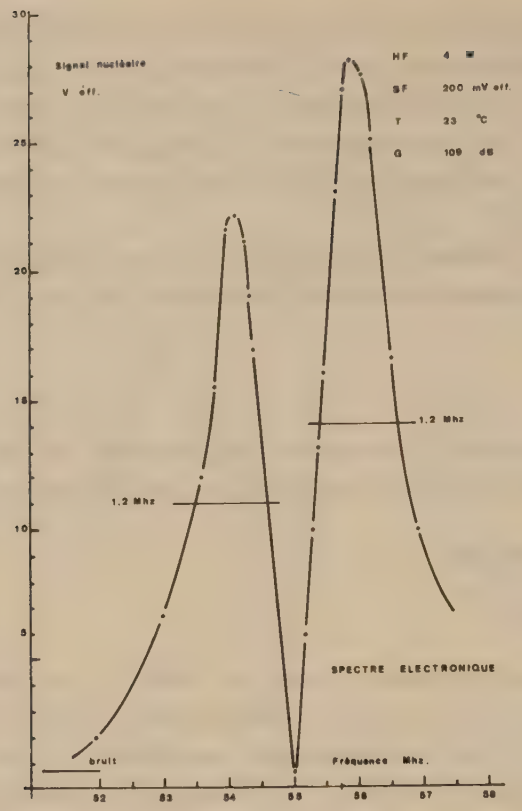
TANO.

Le TANO, tout d'abord essayé en solution aqueuse, bien désoxygénée, s'est avéré par la suite un radical libre d'une grande stabilité, pouvant être utilisé avec bonheur dans une gamme de solvants étendue.

Les courbes caractéristiques complètes, en solution aqueuse, sont exposées. Les caractéristiques de ce radical, dissous dans d'autres solvants, seront données sous la forme de tableaux.

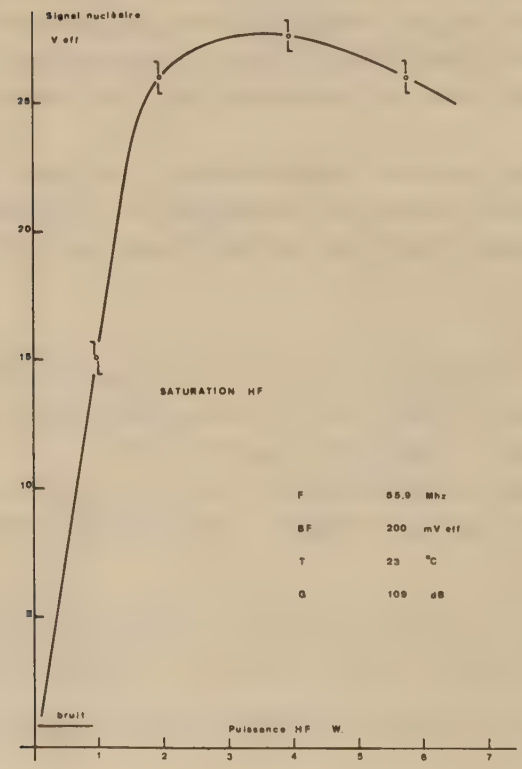
---

(°) Pour une solution aqueuse, ne retenant que peu d'oxygène dissous, un barbotage d'azote prolongé est souvent aussi efficace qu'une désoxygénation sous vide. Toutefois les résultats obtenus après une telle désoxygénation sont moins reproductibles.




- Figure 31 -

Sel de FREMY dans l'eau M/400. Désoxygénée.




- Figure 32 -

Sel de FREMY dans l'eau M/400.

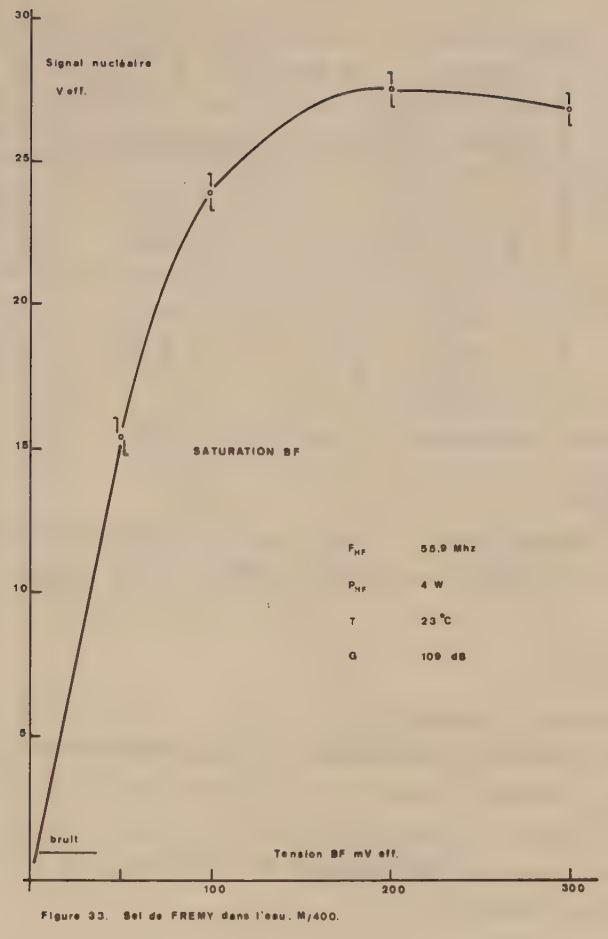



Figure 33. Sel de FREMY dans l'eau. M/400.

- Figure 33 -
Sel de FREMY dans 1'eau M/400.

TANO en solution dans de 1'eau.

Plusieurs échantillons, à des concentrations différentes, ont été élaborés, désoxygénés, mesurés.

Ces mesures ont permis de déterminer :

- la concentration optimum du radical,
- les fréquences de polarisation optimum, d'une façon précise, le signal étant meilleur du fait de la désoxygénation,
- 1'allure des courbes de saturation Haute Fréquence et Basse Fréquence, donnant également le gain apporté par la désoxygénation,
- les largeurs des raies nucléaires en fonction de la puissance HF et de 1'injection BF.

Concentration optimum.

De nombreuses mesures effectuées sur les échantillons ont donné les résultats exposés dans le tableau 8, pour une température de 18° environ et des conditions normales de saturation ; la fréquence électronique est celle de la raie haute, soit 68,6 MHz, le gain est de 109 dB.

TABLEAU 8

| N° Echantillon | B 22 | B 26 | V 88<br>V 131 | B 40 | B 25 |
|---|---|---|---|---|---|
| CONCENTRATION | M/400 | M/800 | M/1000 | M/1600 | M/2400 |
| Signal nucléaire<br>50 mV eff.<br>5 W Veff. | 12,5<br>± 0,8 | 14,0<br>± 0,8 | 15,5<br>± 0,8 | 17,0<br>± 0,8 | 13,5<br>± 0,8 |
| Signal nucléaire<br>100 mV eff.<br>5 W Veff. | 18,0<br>± 0,8 | 20,0<br>± 0,8 | 21,0<br>± 0,8 | 22,0<br>± 0,8 | 17,0<br>± 0,8 |

La concentration optimum se situe vers M/1500.

Spectre électronique.

Donné par la figure 34, il fait ressortir une augmentation de la largeur de raie à mi-hauteur par rapport au sel de FREMY, cette largeur passant de 1,2 à 1,45 MHz.

Courbes de saturation.

- Haute Fréquence (figure 35).

Le signal maximum est obtenu pour une puissance HF de 4 watts environ. La cavité de la sonde qui a servi à faire les mesures sur la solution aqueuse de sel de FREMY étant du même type que celle décrite ici, les courbes de saturation HF sont comparables et on notera que les puissances HF nécessaires à l'obtention du signal nucléaire maximum sont du même ordre.

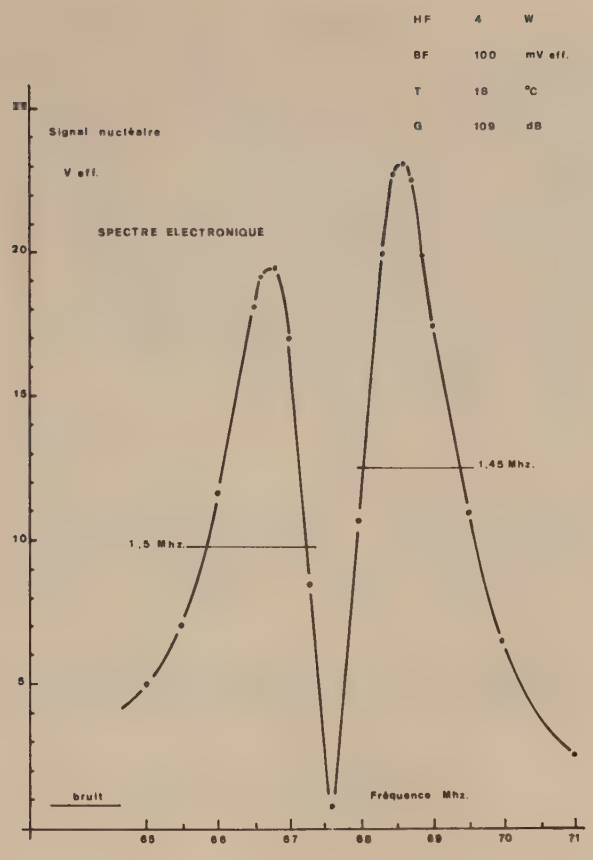
- Basse Fréquence (figure 36).

Il faut 100 mV eff. d'injection BF pour obtenir le signal maximum. On ne peut ici faire de comparaison avec la solution de sel de Frémy, la conception des bobinages BF des deux sondes utilisées étant très différente.

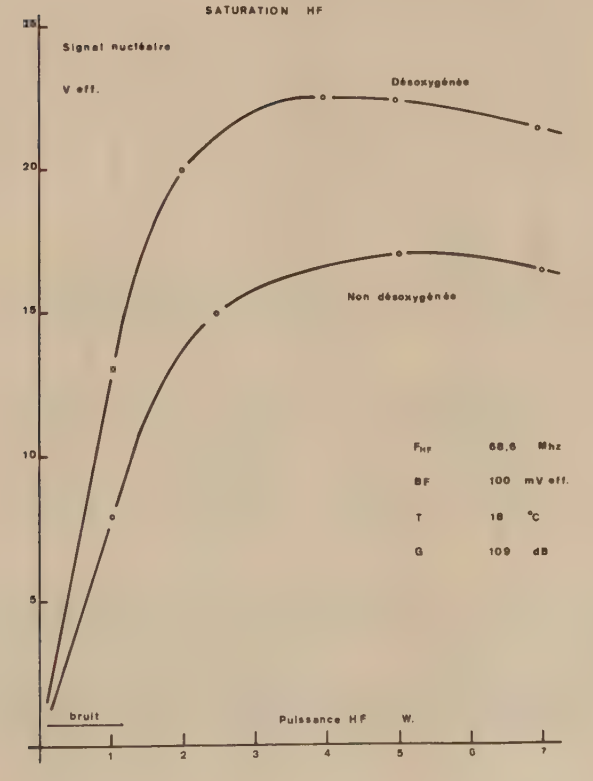
Largeur des raies nucléaires.

La figure 37 montre trois raies nucléaires, relevées point par point, avec une puissance de saturation HF constante, pour trois valeurs d'injection BF différentes. La raie s'élargit avec l'augmentation de l'injection, pour arriver à un dédoublement, comme le montre la figure 37c. Si la valeur de l'injection augmente encore, la raie, en s'élargissant encore, se creuse de plus en plus. Cet effet se retrouve systématiquement quel que soit le solvant, pour des valeurs de l'injection plus ou moins fortes.

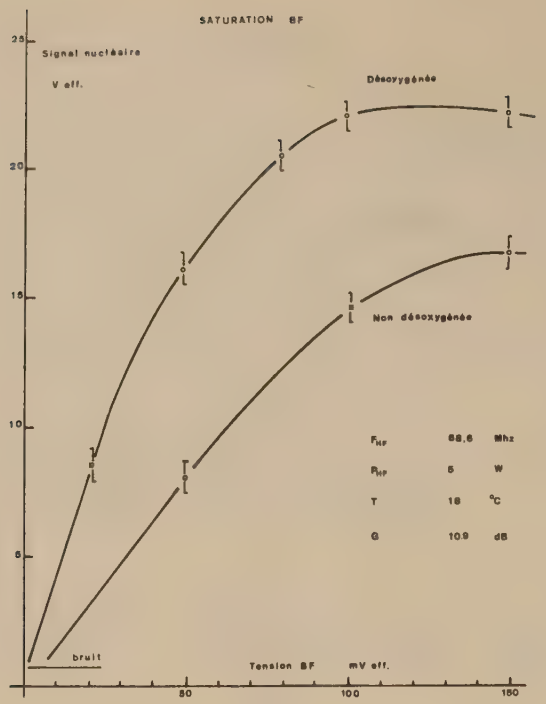
Une mesure effectuée sans accord du bobinage d'induction nucléaire a éliminé l'hypothèse d'une action de ce dernier sur ce phénomène de dédoublement de la raie. Cet effet n'étant d'autre part, pas dû à une saturation de la chaîne amplificatrice, l'explication peut être alors la suivante : dans le cas où l'injection BF est élevée, lorsque la fréquence du générateur se rapproche de la fréquence de LARMOR des protons, la raie augmente en intensité. Puis les conditions de saturation des niveaux nucléaires étant de plus en plus réalisées au fur et à mesure que l'on se rapproche de cette fréquence, le signal nucléaire diminue alors, tendant vers zéro si l'on élevait encore la valeur de l'injection.



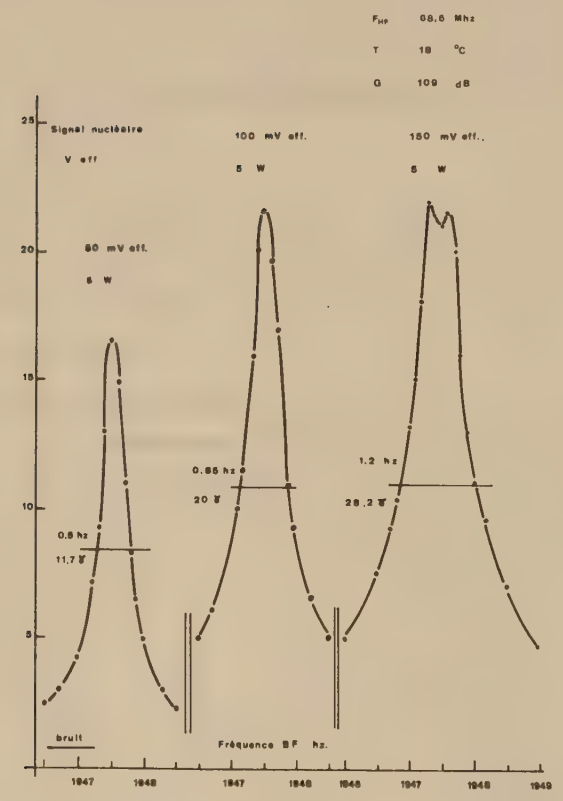

- Figure 34 -
TANO dans l'eau. M/1600.




- Figure 35 -
TANO M/1600 dans l'eau.




- Figure 36 -
TANO M/1600 dans l'eau.




- Figure 37 -
TANO M/1600 dans l'eau. Raies nucléaires.

La fréquence de LARMOR étant franchie, on s'éloigne des conditions de saturation, le signal nucléaire remonte et l'on note, après le creux, un deuxième maximum. Les conditions de saturation, définissant la valeur du champ $H_1$ optimum, et dont il faudra tenir compte lors de l'utilisation de la solution dans une sonde opérationnelle, dépendent évidemment du temps de relaxation $T_2$ du solvant étudié.

Dans les limites des puissances prises pour établir la courbe de saturation HF, c'est-à-dire de 0,5 à 6 watts, la largeur à mi-hauteur de la raie nucléaire est indépendante de cette puissance. Nous avons mesuré, pour 100 mV eff. d'injection, une largeur de raie constante, égale à 20 $\sigma$. La largeur de la raie nucléaire est donc uniquement proportionnelle à la valeur de l'injection BF, donc au champ $H_1$.

TANO dans différents solvants.

Les résultats des mesures effectuées sur des solutions de TANO dans les principaux solvants que nous avons étudiés sont donnés dans le tableau 9. Ces résultats sont classés par valeur croissante du signal nucléaire ; les conditions de mesure sont identiques. Les paramètres notés sont :

M/ Concentration en mole/litre du radical dans le solvant,

Np Nombre de protons relatif par litre $Np = \frac{\rho}{m} \cdot n_p$

$\eta$ Viscosité en centipoise, à 20°C

Cp Point de congélation °C 760 mm Hg

Ep Point d'ébullition °C 760 mm Hg

Fel Fréquence électronique MHz

Fb, Fh Fréquence électronique "basse" et "haute" MHz

$\Delta H$ Largeur, à mi-hauteur, de la raie nucléaire, en $\sigma$ . ($1\sigma = 10^{-5}$ oe.)

$\Delta Fe$ Largeur, à mi-hauteur, des raies électroniques, en MHz.

Les conditions de mesure étant :

| | |
|---|---|
| Puissance HF au départ du câble | 5 watts |
| Injection BF | 50 mV eff. |
| Température | 18-20°C |
| Gain | 109 db. |

- UTILISATION DU DIMETOXYETHANE DANS LA SONDE A DOUBLE EFFET. SUPERPOSITION DES FREQUENCES.

Le dimétoxyéthane (DME) étant le meilleur solvant essayé alors avec le TANO, quelques essais ont permis de déterminer la concentration radicalaire donnant le signal nucléaire maximum, soit M/1000.

En 1967 une sonde à double effet, utilisant du TANO dans du dimétoxyéthane a été construite.

La première solution est composée de TANO M/1000 dans du DME pur, et la fréquence de sa transition haute est donc de 62,60 MHz. La fréquence de la transition basse de la seconde solution doit être à cette même fréquence si l'on veut un fonctionnement correct de ce type de sonde (Chap. IV). De plus, il faut également qu'elle délivre un signal nucléaire satisfaisant

TABLEAU 9

TANO EN SOLUTION DANS DIFFERENTS SOLVANTS

| SOLVANTS | M/ | Np | $\eta$ | $Cp_{°C}$ | $Ep_{°C}$ | F. el. MHz | | Signal nucléaire V eff. | | $\Delta$H nucl. $\sigma$ | $\Delta$F Elec. MHz | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | $F_B$ | $F_H$ | $F_B$ | $F_H$ | | $F_B$ | $F_H$ |
| CHLOROFORME | 1000 | 0,012 | 0,56 | -63,5 | 61 | 61,50 | 63,75 | | 2,3 | | 2,0 | 2,0 |
| HEXANE 2,5 Diméthyl | 1000 | 0,109 | 0,50 | -91 | 109 | 59,00 | 61,50 | 5,6 | 6,5 | | 2,1 | 2,1 |
| ETHER ETHYLIQUE | 800 | 0,112 | 0,24 | -116 | 35 | 59,25 | 62,25 | 5,6 | 7,0 | 9,4 | 2,5 | 2,3 |
| HEPTANE | 500 | 0,109 | 0,41 | -91 | 98 | 58,00 | 61,50 | 5,5 | 7,0 | | 3,0 | 3,0 |
| BENZENE | 1000 | 0,068 | 0,65 | 5 | 80 | 60,00 | 62,50 | 5,5 | 7,0 | 8,2 | 2,5 | 2,4 |
| NONANE | 1000 | 0,112 | 0,71 | -51 | 151 | 58,65 | 61,60 | 7,2 | 8,4 | 9,4 | 2,4 | 2,4 |
| ANHYDRIDE ACETIQUE | 500 | 0,064 | | -73 | 140 | 61,00 | 63,25 | 7,8 | 9,0 | 10,6 | 1,65 | 1,8 |
| CYCLOHEXENE | 1000 | 0,099 | 0,65 | -103 | 83 | 61,00 | 63,25 | 9,5 | 9,7 | 12,9 | 2,0 | 2,0 |
| DIMETHYL FORMAMIDE | 1000 | 0,090 | | -61 | 153 | 60,90 | 63,05 | 8,5 | 10,0 | 14,1 | 1,7 | 1,8 |
| 2 METHOXY ETHANOL | 1000 | 0,101 | | -85 | 125 | 61,90 | 64,00 | 9,0 | 10,3 | 10,6 | 1,6 | 1,6 |
| DIETOXYETHANE traité | 1000 | 0,098 | | | 102 | 59,65 | 62,40 | 9,5 | 11,0 | 10,6 | 2,2 | 2,2 |
| CUMENE | 1000 | 0,086 | 0,79 | -96 | 152 | 60,00 | 62,40 | 9,8 | 11,5 | 11,7 | 1,8 | 1,9 |
| ACETATE d'ETHYLE | 1000 | 0,082 | 0,44 | -84 | 77 | 60,00 | 62,50 | 9,8 | 12,0 | 11,7 | 1,9 | 2,1 |
| ETHANOL | 1000 | 0,103 | 1,20 | -117 | 79 | 62,65 | 64,65 | 11,7 | 13,0 | 11,7 | 1,7 | 1,8 |
| DIGLYME traité | 1000 | 0,096 | | | | 60,40 | 62,60 | 11,5 | 13,2 | 10,6 | 1,8 | 1,8 |
| METHANOL | 1000 | 0,099 | 0,57 | -98 | 65 | 62,65 | 65,00 | 12,0 | 14,0 | 10,6 | 1,8 | 1,8 |
| DIMETOXYETHANE traité | 1000 | 0,096 | 0,46 | -58 | 85 | 60,10 | 62,60 | 13,7 | 16,0 | 9,4 | 2,0 | 2,0 |

Nous avons envisagé de faire glisser vers le haut la fréquence basse du TANO dans ce solvant par addition d'une certaine quantité d'eau car, dans ce dernier solvant, les fréquences de transition sont nettement plus élevées. La figure 38a montre la courbe de variation de la fréquence de la transition basse, d'une solution

TANO M/1000 X% DIMETOXYETHANE + Y% EAU

Pour amener la transition basse à 62,60 MHz, il faut utiliser une solution de DME avec 27% d'eau.

L'affaiblissement, voire la disparition du signal nucléaire, au cours du temps, constaté dans certains échantillons, dans plusieurs sondes, fut imputé aux péroxydes se formant dans le DME. Cette constatation a conduit au traitement de ce solvant déjà décrit. A la suite de cette opération, le signal nucléaire devient stable. Le diétoxyéthane et le "diglyme" ont été également traité de cette façon.

Le signal fournit par cette solution est très convenable, de l'ordre de 16 V eff. à 20°C. Mais, à température basse, il n'en est plus ainsi à cause de la quantité relativement importante d'eau. Le fonctionnement de la sonde est perturbé, et cette solution sera abandonnée.

Une première méthode utilisée pour le traitement des solvants [46], également efficace pour éliminer les péroxydes du DME, laissait de l'eau dans ce solvant. Et la fréquence de la transition haute passait de 62,60 MHz à 63,50 MHz. Le pourcentage d'eau à diluer dans le DME devenait encore plus important (40%). Nous avons donc utilisé, pour la seconde solution, non plus du DME mais du Méthanol, auquel il fallait ajouter 12% d'eau pour faire glisser sa transition basse de 62,65 à 63,50 MHz, comme le montre la figure 38b. Le traitement éliminant les péroxydes actuellement employé, laisse le DME absolument pur. Afin de ne plus utiliser d'eau dans la seconde solution, on utilisa alors tout simplement, pour les sondes du magnétomètre, les deux composants :

a) DIMETOXYETHANE traité (DME t.)

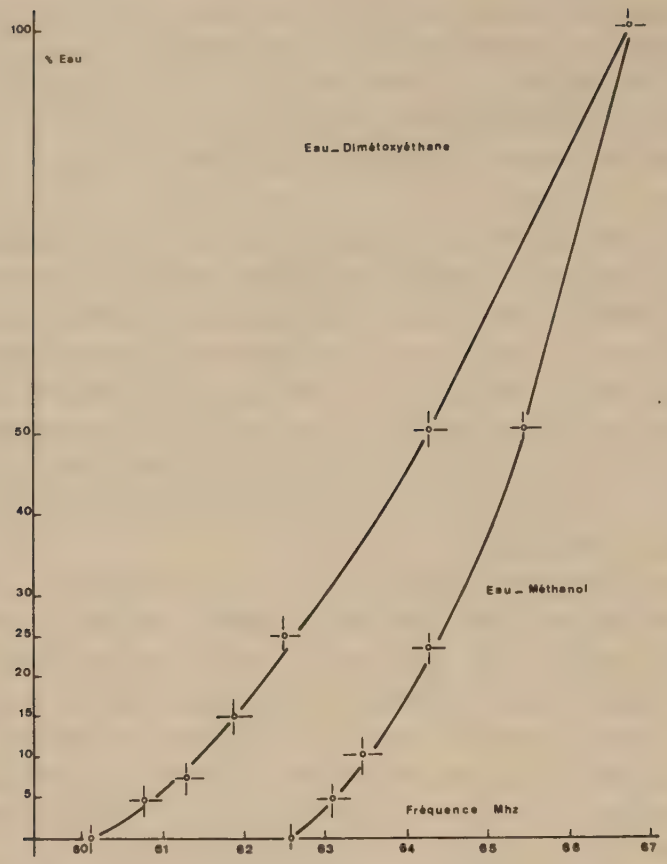
TANO M/1000

b) METHANOL

et une fréquence de polarisation de 62,65 MHz.

Une sonde de ce type délivrera un signal légèrement inférieur à celui de la précédente. Mais le fonctionnement sera beaucoup plus sûr aux basses températures. Au contraire, certaines précautions devront être prises pour assurer un bon fonctionnement dans la gamme des températures élevées, allant de 50 à 60°C, que l'on peut rencontrer dans certaines conditions, le méthanol ayant un point d'ébullition légèrement trop bas. Ces précautions seront prises lors du remplissage des flacons rentrant dans la constitution des sondes.

Ces solutions ont été opérationnelles, de 1967 à 1969, jusqu'à l'apparition du TANO deutérié.




- Figure 38 -

TANO dans Eau-Dimétoxyéthane et Eau-Méthanol.
Evolution de la raie électronique basse.

TANO DEUTERIE.

L'affinement des raies électroniques dû à la deutériation du radical, en autorisant une meilleure saturation, aura pour conséquence une nette amélioration du coefficient de polarisation dynamique.

TANO deutérié dans le dimétoxyéthane.

Les premières mesures de comparaison entre le TANO et le TANO Deutérié (TANO d.) ont été faites sur les échantillons :

V 130 TANO M/1000 DMEt.
V 133 TANO d. M/1000 DMEt.

A. Fréquences de transition.

Si, en champ magnétique élevé on ne constate aucune différence sur la valeur de l'écart hyperfin $A_n$, il en va différemment en champ faible. Et, dans cette gamme de champ, seule la fréquence de la transition basse est touchée, passant de 60,05 MHz pour du TANO à 60,35 MHz pour du TANO deutérié. Cet effet ne sera pas gênant dans les sondes de magnétomètre, car on utilise la transition haute de cette solution qui demeure à 62,60 MHz.

B. Valeur du signal nucléaire recueilli. Saturations moyennes.

Nous avons établi, pour ces deux radicaux, les courbes de saturation moyenne, à partir de tous les résultats de mesure. Les figures 39 et 40, montrent respectivement les saturations Haute Fréquence et Basse Fréquence. Dans le tableau 10, le gain apporté par la deutériation est exprimé, pour différents points de fonctionnement.

Les saturations sont meilleures avec le TANO d. Cela revêt, surtout en ce qui concerne la saturation HF, une grande importance, car on peut obtenir le même signal avec nettement moins de puissance HF. Ce gain sur la puissance HF se répercute sur la consommation globale du magnétomètre, ce qui sera très apprécié dans certaines applications.

C. Largeur des raies nucléaires.

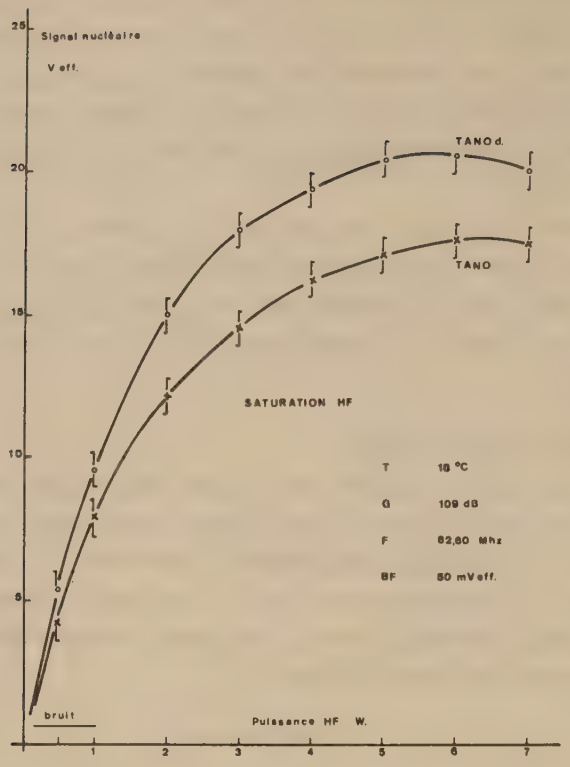
L'augmentation de la hauteur des raies nucléaires ne se traduit pas par un élargissement. Le tableau 10 donne pour trois conditions de mesure différentes la hauteur et la largeur des raies nucléaires. Là encore on remarque que l'élargissement est seulement dû à l'augmentation de la valeur du champ $H_1$. La figure 41 montre deux raies nucléaires, relevées avec les mêmes conditions, l'une avec du TANO, l'autre avec du TANO deutérié dans du DMEt.

TABLEAU 10

COMPARAISON TANO et TANO DEUTERIE DANS LE DIMETOXYETHANE

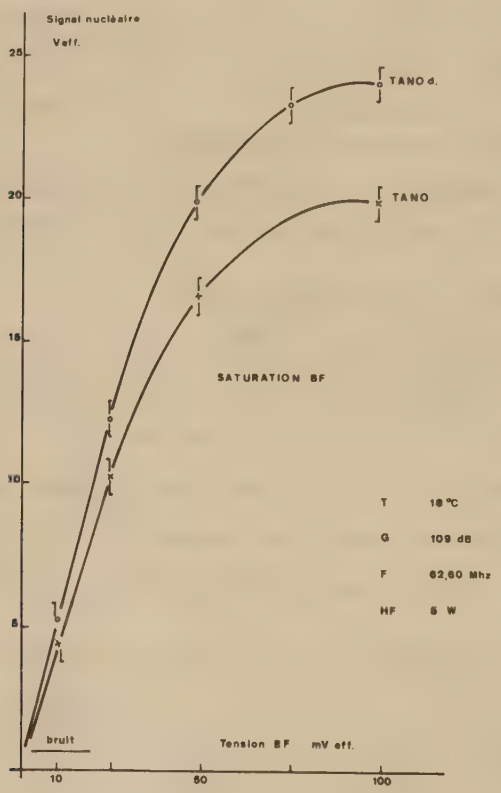
| | TANO normal | TANO deutérié | GAIN % |
|---|---|---|---|
| Fréquence électronique Haute MHz | 62,60 | 62,60 | |
| " " Basse | 60,05 | 60,35 | |
| Saturation BF (Raie électronique haute) | | | |
| 25 mV eff. 5 watts V eff. | 10,3 | 12,4 | 20,4 |
| 50 " " 5 " " " | 16,5 | 20,0 | 21,2 |
| 100 " " 5 " " " | 19,6 | 23,8 | 21,4 |
| Saturation HF (raie électronique haute) | | | |
| 1 watt 50 mV eff. V eff. | 7,6 | 9,5 | 25,0 |
| 3 " 50 " " " " | 14,3 | 17,8 | 24,5 |
| 5 " 50 " " " " | 16,5 | 20,0 | 21,2 |
| Raies nucléaires | | | |
| 50 mV eff. 5 watts V eff., $\sigma$ | 16,5 9,4 | 20,0 9,4 | 21,2 |
| 50 " " 8 " " " | 17,2 9,4 | 19,5 9,4 | 13,4 |
| 100 " " 5 " " " | 19,6 | 23,8 | 21,4 |

Le gain moyen, calculé à partir des valeurs exprimées dans ce tableau, en excluant 13,4% qui est déjà une valeur de saturation, se situe à 22%. Cette valeur est en excellent accord avec le gain sur la largeur de raie RPE, qui est également de 22% (tableau 5).



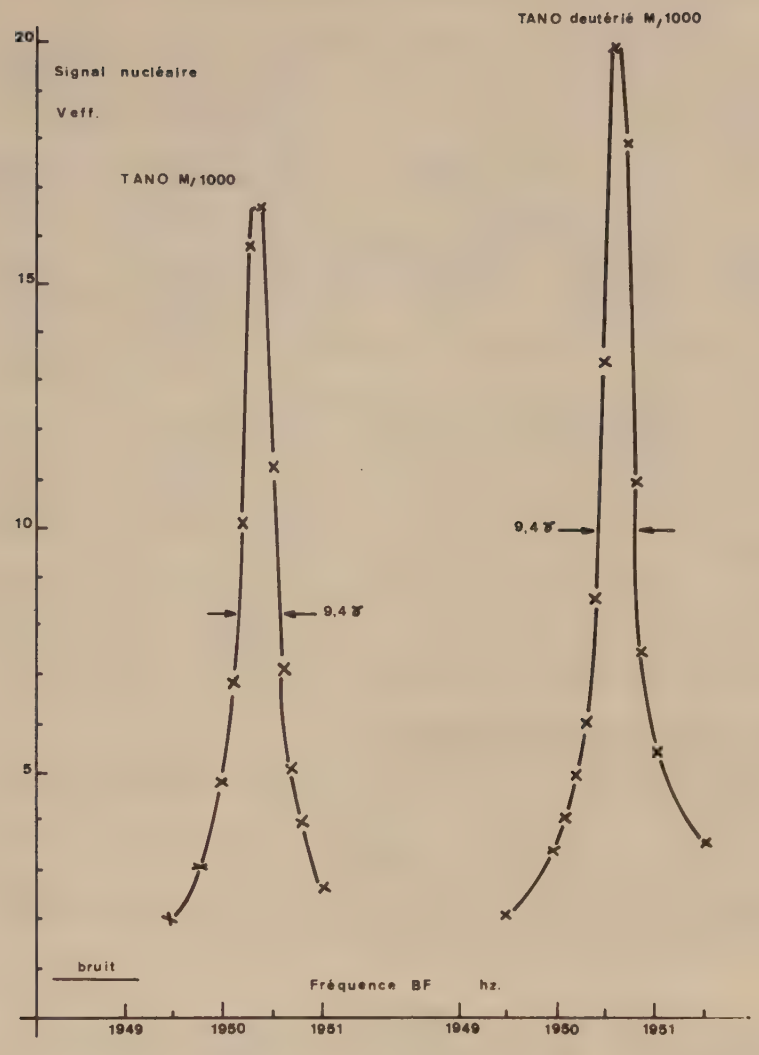

- Figure 39 -

TANO et TANO deutérié M/1000 dans le dimétoxyéthane.




- Figure 40 -

TANO et TANO deutérié M/1000 dans le dimétoxyéthane.




- Figure 41 -

TANO et TANO deutérié dans du dimétoxyéthane. Raies nucléaires.

- TANO Deutérié dans de l'eau.

La comparaison, entre TANO et TANO d. porte sur les mesures effectuées sur les échantillons :

| | | | |
|---|---|---|---|
| V 131 | TANO | M/1000 | EAU |
| V 132 | TANO d. | M/1000 | EAU |

Le tableau 11, donne les résultats moyens de ces mesures, pour une température de 18 à 20°C.

- On constate que pour l'eau, la deutériation du radical ne touche pas les fréquences des transitions électroniques en champ faible.

- Le gain moyen, calculé sans tenir compte de la valeur à saturation de 12,5%, est de 23,4%, en très bon accord avec le gain obtenu sur la largeur des raies électroniques qui est de 21%.

TABLEAU 11

COMPARAISON TANO et TANO DEUTERIE DANS DE L'EAU.

| | TANO normal | TANO deutérié | GAIN % |
|---|---|---|---|
| Fréquence électronique Haute MHz | 68,60 | 68,60 | |
| " " Basse " | 66,80 | 66,80 | |
| Saturation BF (Raie électronique haute) | | | |
| 10 mV eff. 5 watts V eff. | 3,3 | 4,0 | 21,2 |
| 25 " " 5 " " " | 7,9 | 9,8 | 24,0 |
| 50 " " 5 " " " | 15,0 | 18,3 | 22,0 |
| Saturation HF (Raie électronique haute) | | | |
| 1 watt 50 mV eff. V eff. | 6,0 | 7,5 | 25,0 |
| 3 " 50 " " " " | 12,0 | 15,0 | 25,0 |
| 5 " 50 " " " " | 15,0 | 18,6 | 24,0 |
| Raies nucléaires | | | |
| 50 mV eff. 5 watts V eff., $\sigma$ | 14,8 12 | 18,5 11 | 22,6 |
| 100 " " 5 " " " " | 20,0 22 | 22,5 20 | 12,5 |

- TANO Deutérié dans le METHANOL.

Les échantillons ayant servi à faire les comparaisons sont :

V 136 TANO M/1000 METHANOL

V 137 TANO d. M/1000 METHANOL

et les valeurs moyennes issues des mesures effectuées, toujours pour des températures de 18 à 20°C, sont consignées dans le tableau 12.

TABLEAU 12

COMPARAISON TANO et TANO DEUTERIE DANS DU METHANOL.

| | TANO normal | TANO deutérié | GAIN % |
|---|---|---|---|
| Fréquence électronique Haute MHz | 65,0 | 65,00 | |
| " " Basse " | 62,60 | 62,90 | |
| Saturation BF (Raie électronique basse) | | | |
| 10 mV eff. 5 watts V eff. | 2,3 | 3,2 | 39,0 |
| 25 " " 5 " " " | 6,2 | 8,0 | 29,0 |
| 50 " " 5 " " " | 11,7 | 14,0 | 19,7 |
| Saturation HF (Raie électronique basse) | | | |
| 1 watt 50 mV eff. V eff. | 5,7 | 6,8 | 19,3 |
| 3 " 50 " " " " | 9,8 | 11,7 | 19,4 |
| 5 " 50 " " " " | 11,8 | 14,1 | 19,5 |
| Raies nucléaires | | | |
| 50 mV eff. 5 watts V eff., $\sigma$ | 11,0 12 | 13,8 12 | 25,2 |
| 100 " " 5 " " " " | 13,4 20 | 16,7 20 | 24,8 |

Le gain moyen est de 24,5%. Là nous n'avons pas un bon accord avec les 32% que laissaient espérer les mesures de comparaison sur les largeurs de raie en champ élevé. Cependant ce gain est appréciable, du même ordre que celui obtenu avec les solutions de TANO d. dans le dimétoxyéthane traité et dans de l'eau.

La deutériation de ce radical a donc apporté une amélioration sensible du rendement des deux solutions utilisées dans les sondes de magnétomètre [50].

- TANO deutérié dans différents solvants.

Outre les solvants qui ont servi à faire les comparaisons entre le TANO et le TANO deutérié, ce dernier a été mis en solution, toujours à M/1000 afin de faciliter les préparations, dans plusieurs autres solvants. Le tableau 13 donne les caractéristiques principales de ces solutions, qui ont été classées là par nombre de protons (Np) croissant.

Une loi reliant la hauteur du signal nucléaire fournit par une solution donnée et les différents paramètres caractérisant cette solution n'a pas encore été mise en évidence. Il ressort toutefois de l'examen des différents tableaux résumant les mesures effectuées, tant en champ élevé qu'en champ faible, que l'obtention d'un coefficient de polarisation élevé relève d'un compromis.

Le TANO deutérié, en solution dans des solvants très visqueux ($\eta$ 20°C), donne des raies électroniques relativement fines, faciles à saturer. Par exemple, dans le propanol, l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, les raies électroniques ont une largeur respectivement égale à 0,34-0,30-0,38 gauss. Mais alors les raies nucléaires sont très larges et le signal nucléaire issu de ces solutions est faible : 7 V eff. pour le propanol et bien moins encore pour les glycols cités.

Les solvants peu visqueux, tels l'éther éthylique, l'acétone, l'acétonitrile, l'acétate de méthyle, donnent des raies nucléaires assez étroites. Ce sont les raies électroniques qui sont alors relativement larges, et, de ce fait, plus difficiles à saturer. Ces solvants ne donnent pas non plus de très bons signaux nucléaires (inférieurs à 10 V eff.).

Dans la gamme de ceux que l'on peut appeler de bons solvants, nous trouverons des solvants dont la viscosité à 20°C va de 0,5 à 1 centipoise. Leur largeur de raie en champ élevé est en général de l'ordre de 0,5 gauss (eau et chlorobenzène mis à part). Pour ces solvants, le signal nucléaire est égal ou supérieur à 14 V eff. ; l'eau mise à part, ce signal augmente avec l'accroissement du facteur $Np/\eta$ comme le montre le tableau 14.

TABLEAU 13

TANO DEUTERIE DANS DIFFERENTS SOLVANTS.

| SOLVANTS | Np | η 20°C cp | Cp °C | Ep °C | Fréq. élect. MHz | | Signal nucléaire V eff. | | ΔH nucl. σ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Fb | Fh | Fb | Fh | |
| METADICHLOROBENZENE | 0,035 | | -25 | 172 | 60,50 | 62,25 | 6,6 | 8,0 | 11,7 |
| ORTHODICHLOROBENZENE | 0,035 | | -17 | 179 | 60,35 | 62,50 | 6,4 | 7,8 | 11,7 |
| CHLOROBENZENE | 0,049 | 0,8 | -45 | 132 | 60,50 | 62,35 | 11,0 | 14,0 | 10,6 |
| ACETONITRILE | 0,058 | 0,35 | -46 | 82 | 61,20 | 63,40 | 6,4 | 7,7 | 10,6 |
| BENZENE | 0,067 | 0,65 | 5 | 80 | 60,35 | 62,35 | 10,1 | 12,3 | 11,7 |
| ACETATE DE METHYLE | 0,076 | 0,39 | -98 | 56 | 60,50 | 62,60 | 7,2 | 8,2 | 11,7 |
| ACETONE | 0,082 | 0,32 | -95 | 56 | 60,50 | 62,70 | 9,8 | 12,0 | 9,4 |
| ACETATE D'ETHYLE | 0,082 | 0,46 | -84 | 77 | 60,30 | 62,45 | 9,9 | 12,7 | 11,7 |
| ACETATE DE PROPYLE | 0,087 | 0,59 | -95 | 102 | 60,30 | 62,30 | 11,8 | 15,8 | 10,6 |
| DIMETOXYETHANE traité | 0,096 | 0,47 | -58 | 85 | 60,35 | 62,60 | 16,3 | 20,0 | 10,6 |
| METHANOL | 0,099 | 0,60 | -98 | 65 | 62,90 | 64,90 | 14 | 16,5 | 11,7 |
| ETHANOL | 0,103 | 1,20 | -117 | 79 | 62,60 | 64,50 | 11 | 14,2 | 12,9 |
| DIETHYLENE GLYCOL | 0,105 | 38,0 | -11 | 245 | 62,50 | 65,30 | 0,8 | 1,1 | > 50 |
| ETHYLENE GLYCOL | 0,107 | 20,0 | -13 | 198 | 63,50 | 66,0 | 2 | 2 | > 50 |
| TRIETHYLAMINE | 0,108 | 0,36 | -115 | 90 | | | 0 | 0 | |
| PROPANOL | 0,109 | 2,32 | -126 | 97 | 62,50 | 64,35 | 6,0 | 7,0 | 17,6 |
| CYCLOHEXANE | 0,110 | 1,00 | 6,5 | 81 | 59,25 | 61,25 | 12,0 | 15,0 | 9,4 |
| EAU | 0,111 | 1,00 | 0 | 100 | 66,80 | 68,60 | 14,8 | 18,5 | 11,7 |

TABLEAU 14

SOLVANTS FOURNISSANT UN SIGNAL NUCLEAIRE ELEVE.

| SOLVANTS | Np | η 20°C cp | ΔH G. | Np/η | Signal nucléaire 18-20°C |
|---|---|---|---|---|---|
| DIMETOXYETHANE traité | 0,096 | 0,47 | 0,50 | 0,204 | 20 V eff. |
| EAU | 0,111 | 1,00 | 0,29 | 0,111 | 18,5 |
| METHANOL | 0,099 | 0,60 | 0,42 | 0,165 | 16,5 |
| ACETATE DE PROPYLE | 0,087 | 0,59 | 0,43 | 0,147 | 15,8 |
| CYCLOHEXANE | 0,110 | 1,00 | 0,46 | 0,110 | 15,0 |
| ETHANOL | 0,103 | 1,20 | 0,41 | 0,086 | 14,2 |
| CHLOROBENZENE | 0,049 | 0,80 | 0,31 | 0,061 | 14,0 |

EVOLUTION DU SIGNAL NUCLEAIRE AVEC LA TEMPERATURE.

L'évolution du signal nucléaire en fonction de la température est intéressante à connaître, et cet intérêt est certain lorsqu'il s'agit de solvant étant ou pouvant devenir opérationnel.

Plusieurs essais nous ont conduit à adopter la méthode de mesure suivante. Nous utilisons un flacon de mesure spécial, pratiquement identique à celui décrit page 50, mais équipé d'un tube capillaire, en pyrex également, plongeant à l'intérieur du liquide. Dans ce capillaire sera glissé un thermocouple. Ce flacon, normalement préparé, sera plongé avant la mesure dans une solution qui le portera à la plus basse température de mesure désirée. Nous avons le plus souvent utilisé un mélange d'acétone et de carboglace permettant de descendre la température aux environs de -80°C. Le flacon est alors placé dans la sonde, et une des branches d'un thermocouple cuivre-constantan est glissé à l'intérieur du capillaire par un petit orifice pratiqué dans le couvercle de la sonde. L'autre branche du thermocouple sera placée dans de la glace fondante et la lecture se fera dans le chalet principal, à l'aide d'un millivoltmètre numérique.

La température de la solution évoluera donc librement vers l'ambiante. Les mesures de la hauteur du signal nucléaire se feront au fur et à mesure de cette remontée. Il est à noter que ni l'accord de la cavité HF, ni son adaptation, ni l'équilibrage des bobinages BF de la sonde ne souffrent de la température à laquelle est porté le flacon. En ce qui concerne la gamme de température supérieure à l'ambiante, le flacon sera porté à la plus haute température compatible avec la dilatation du liquide, mis en place dans la sonde et mesuré de la même façon que précédemment, la température descendant alors vers l'ambiante.

La figure 42, montre l'évolution du signal nucléaire pour les solutions :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| K 170 | TANO | deutérié | M/1000 | DIMETOXYETHANE traité |
| K 174 | " | " | " | METHANOL |
| K 184 | " | " | " | EAU |
| K 194 | " | " | " | ETHYLENE GLYCOL |
| K 202 | " | " | " | PROPANOL |
| K 207 | " | " | " | ACETONE |

La solution d'éthylène glycol a été mesurée avec un champ $H_1$ très élevé et un complément d'amplification sélective.

Les courbes relevées pour les solvants utilisés dans les sondes de magnétomètres font ressortir un bon fonctionnement de cet appareil dans une gamme de température allant de -45° à 40°C. L'addition d'une faible quantité d'eau (7%) dans le dimétoxyéthane, nécessaire afin de réaliser le croisement des fréquences électroniques pour un champ de 0,3 oe., en améliorera encore le fonctionnement à des températures plus élevées sans cette fois trop perturber son comportement aux basses températures. Les valeurs du signal nucléaire sont relevées avec une amplification large bande. Avec un filtrage correctement adapté, le rapport signal/bruit est amélioré et les conditions de fonctionnement sont encore élargies.

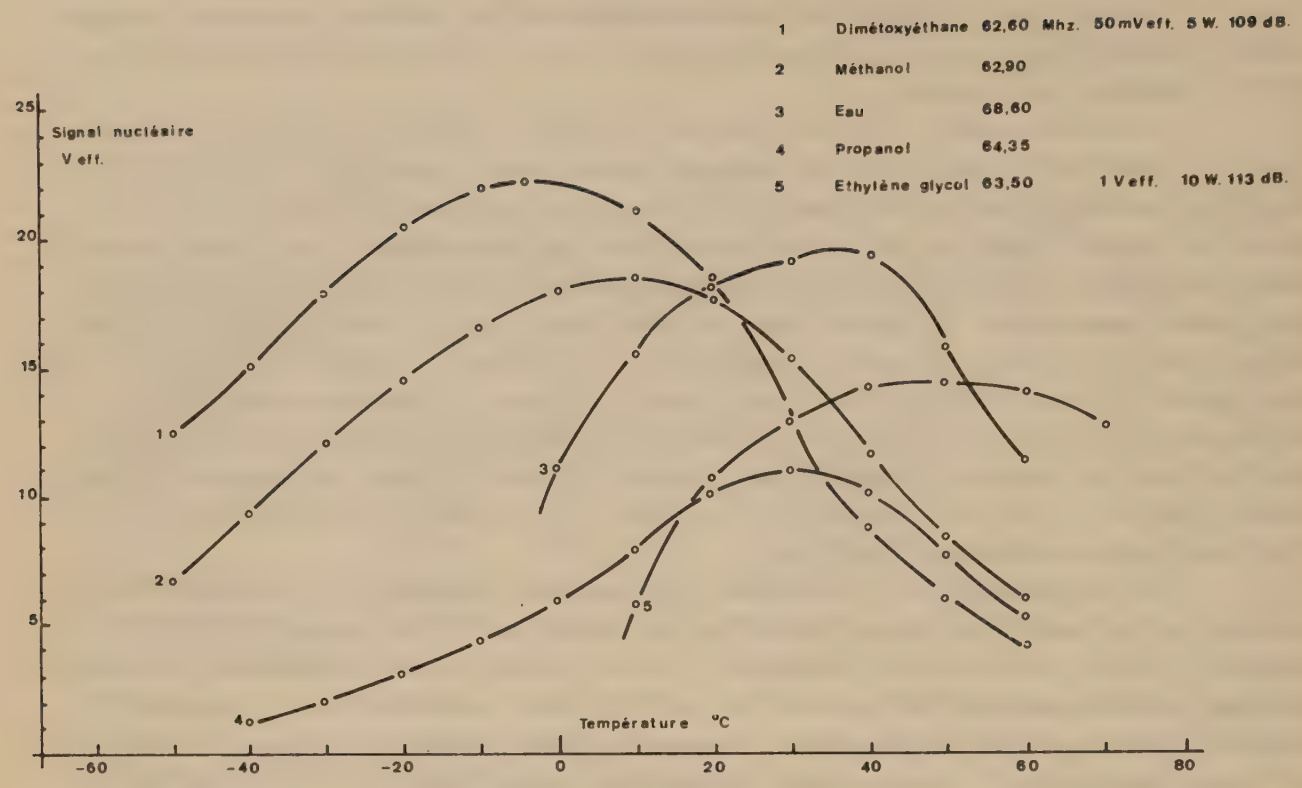



Figure 42. TANO deutérié dans différents solvants. Signal nucléaire en fonction de la température.

- Figure 42 -

TANO deutérié dans différents solvants.
Signal nucléaire en fonction de la température.

TANO dans les solvants fluorés.

Dans le but de créer un magnétomètre insensible à l'effet gyromagnétique, il a été envisagé de mesurer la différence entre les fréquences de LARMOR de deux noyaux placés dans le même champ.

Le noyau le plus intéressant, magnétiquement parlant, pouvant être couplé au proton, est le noyau de fluor.

A la suite d'une étude de G. ALBERT (Laboratoire de COP) sur la stabilité du TANO dans différents solvants fluorés [51], nous avons été amenés à mesurer quelques unes de ces solutions. La valeur des signaux nucléaires recueillis est donnée par le tableau 15, avec les conditions de mesure suivantes :

Fréquence électronique Haute
Injection Basse Fréquence 100 mV eff.
Puissance Haute Fréquence 5 watts.

TABLEAU 15

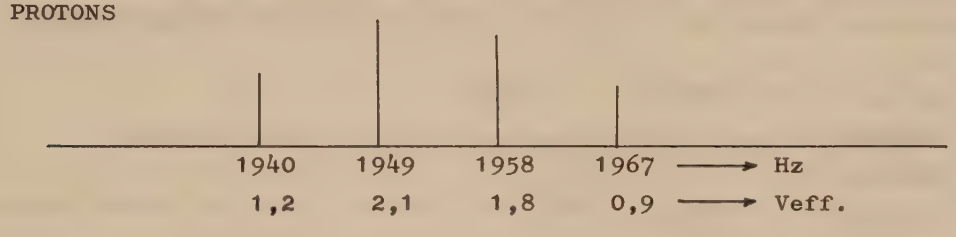
TANO DANS DIFFERENTS SOLVANTS FLUORES.

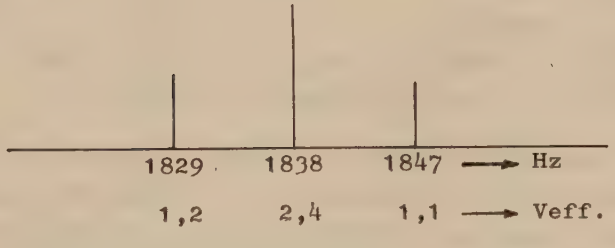
| SOLVANTS | M/ | Fréquences Electroniques Fb MHz | Fh MHz | T °C | Signal nucléaire sur Fluors Veff. | Signal nucléaire sur Protons Veff. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| BENZENE FLUORE | 600 | 60,00 | 62,35 | 10 | 2,0 | |
| TRIFLUOROETHANOL | 800 | 65,00 | 67,00 | | 2,0 | 2,3 |
| TRIFLUOROETHANOL | 2000 | | 67,00 | 20 | 1,7 | 1,7 |
| TRIFLUOROETHANOL | 1400 | | 67,00 | 23 | 2,0 | 2,5 |
| 111TRIFLUOROPROPANOL2 | 500 | 63,75 | 65,75 | 11 | 1,0\(°) | 9,0\(°) |
| TETRAFLUOROMETHYLBENZENE | 500 | 60,40 | 62,75 | 20 | | 2,0 |
| HEPTAFLUOROBUTYLRALDEHYDE | 2000 | | | | (°°) | (°°) |
| 2PENTAFLUOROPENYLPROPENE | 2000 | 60,00 | 62,00 | | 1,5 | 1,9 |
| 115TRIHYDROOCTAFLUOROPENTANOL1 | 500 | | | | (°°) | (°°) |

(°) Signal baisse puis disparaît totalement.

(°°) Aucun signal entre 50 et 70 MHz.

Le couplage protons-fluors conduit, dans la solution TANO M/1400 TRIFLUOROETHANOL, à un spectre de raies suivant le schéma :




L'écart de 9 Hz entre chaque raie du spectre des protons ou du spectre des fluors est conforme aux données des Tables de RMN qui donnent, pour des protons et des fluors portés par deux carbones différents, un couplage allant de 7 à 13 Hz suivant les solvants utilisés. L'intensité des raies est en assez bon accord avec les prévisions théoriques. Nous n'avons pas décelé la raie du groupement OH. Cette dernière devant être très large et noyée dans le bruit de fond.

Devant les faibles signaux nucléaires obtenus avec ces solvants, et en considérant également que l'écart entre les fréquences de LARMOR de ces noyaux (120 Hz) n'est pas suffisant pour effectuer une mesure précise de la gamme des valeurs du champ magnétique terrestre, l'idée d'un magnétomètre basé sur un tel procédé a été abandonnée. Des mesures ont été effectuées sur un échantillon de TANO deutérié dans du TRIFLUOROETHANOL. Aucune amélioration n'a été constatée sur la valeur du signal nucléaire.

- DTBN -

Le DTBN fut le premier des radicaux nitroxydes issu du laboratoire de COP à être utilisé en magnétométrie. Il a tout d'abord été étudié en solution aqueuse. Puis, après quelques essais plus ou moins fructueux, la première solution opérationnelle équipant une sonde à "simple effet" fut du DTBN dans 50% d'eau et 50% d'acétone. Le comportement de ce radical dans cette solution fut contrôlé, tant sur des flacons de mesure que sur des sondes, durant deux années environ (1964-1965). Si des flacons de mesure conservèrent leurs qualités originales, d'autres les perdirent à plus ou moins longue échéance ; une décroissance du signal nucléaire de certaines sondes fut également constaté.

La fabrication du DTBN est plus complexe que celle du TANO. L'obtention d'un DTBN très pur, condition essentielle pour sa bonne conservation, est liée à des considérations quantitatives. (Purification par distillation au lieu des techniques de chromatographie).

Ne pouvant être absolument sûr, a priori, du comportement de ce radical, il a été décidé alors de le remplacer par le TANO, doué d'une meilleure stabilité, et qui s'avèrera rapidement être très sûr d'emploi.

Nous avons relevé les caractéristiques du DTBN en solution dans :

- EAU
- 50% EAU + 50% ACETONE
- METHANOL
- ACETONE

Le tableau 16, résume les résultats obtenus, avec les conditions de mesure suivantes :

- Température 18-20°C
- Gain 109 dB
- Injection BF 50 mV eff.
- Puissance HF 5 watts (départ du câble)

En solution aqueuse, le DTBN est un radical procurant un bon coefficient de polarisation dynamique. Dans ce solvant il est légèrement supérieur au TANO, surtout en ce qui concerne l'importante saturation HF, les raies du spectre électronique étant plus fines (1,35 MHz pour 1,45 MHz). La largeur de la raie nucléaire est du même ordre (environ 12 $\gamma$). Dans le méthanol par contre, le signal est nettement plus faible que celui du TANO (10 Veff. au lieu de 14 Veff.).

TABLEAU 16

DTBN EN SOLUTION DANS DIFFERENTS SOLVANTS.

| SOLVANTS | M/ | Fréquence Electronique MHz | | Signal Nucléaire Veff. | | ΔH Nucl. | ΔF Electr. MHz | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Fb | Fh | Fb | Fh | σ | Fb | Fb |
| EAU | 1000 | 71,5 | 73,25 | 14,4 | 17,5 | 11,7 | 1,35 | 1,35 |
| ACETONE | 800 | 64,65 | 66,50 | | 10,5 | | | |
| 50% EAU + 50% ACETONE | 800 | 68,50 | 70,50 | | 10,0 | | | |
| METHANOL | 1000 | 67,15 | 69,50 | 8,9 | 10,0 | 9,4 | 1,80 | 1,80 |

DEUTERIATION DU DTBN

R. CHIARELLI [47] a également réussi la deutériation quasi complète du DTBN. Il semble toutefois que, pour ce radical, la deutériation n'améliore pas la stabilité à long terme.

DTBN deutérié dans de l'eau.

La comparaison entre DTBN et DTBN deutérié a été effectuée sur les flacons de mesure :

V 145 DTBN M/1000 EAU

V 273 DTBN deutérié M/1000 EAU

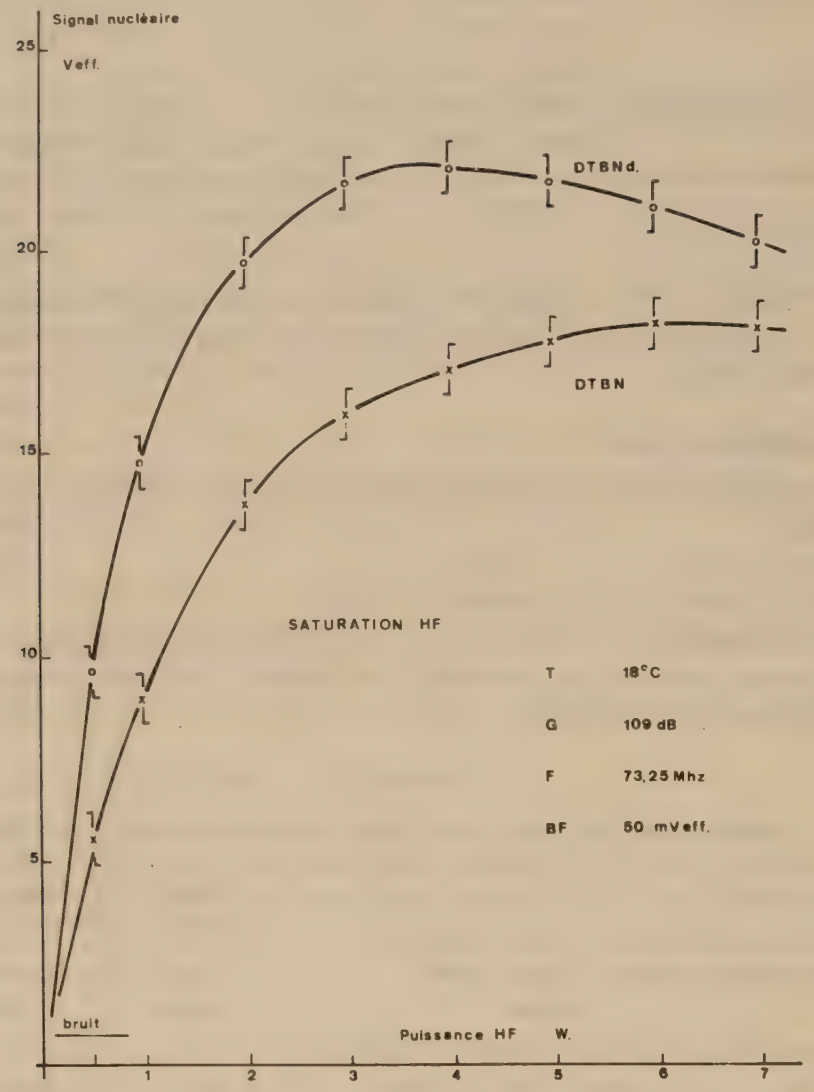
La deutériation ne touche pas les fréquences électroniques qui demeurent à 71,5 et 73,25 MHz. Le tableau 17 donne les résultats moyens de toutes les mesures pour une température de 18 à 20°C.

TABLEAU 17

COMPARAISON DU DTBN et du DTBN DEUTERIE DANS DE L'EAU.

| | DTBN normal | DTBN deutérié | GAIN % |
|---|---|---|---|
| Fréquence électronique Haute MHz | 73,25 | 73,25 | |
| " " Basse " | 71,50 | 71,50 | |
| Saturation BF (raie électronique haute) | | | |
| 10 mV eff. 5 watts V eff. | 3,6 | 5,0 | 38,9 |
| 25 " " 5 " " " | 9,3 | 12,0 | 29,0 |
| 50 " " 5 "" " " | 17,7 | 22,0 | 24,3 |
| 100 " " 5 " " " | 24,8 | 27,0 | 8,9 |
| Saturation HF (raie électronique haute) | | | |
| 0,5 watt 50 mV eff V eff. | 5,7 | 9,8 | 72 |
| 1 " 50 " " " " | 8,9 | 14,7 | 65,2 |
| 3 " 50 " " " " | 15,7 | 21,5 | 36,9 |
| 5 " 50 " " " " | 17,4 | 21,5 | 23,6 |
| Raies nucléaires | | | |
| 50 mV eff. 5 watts V eff. σ | 17,3 12,9 | 21 11,7 | 21,4 |
| 100 " " 5 " " " " | 23,7 18,8 | 24,7 18,8 | 4,2 |

Le gain moyen dans la zone de fonctionnement normal s'élève aux environs de 23%. Le gain enregistré sur la saturation HF est plus remarquable et les courbes de la figure 43 le font nettement ressortir.




- Figure 43 -

DTBN et DTBN deutérié M/1000 dans l'eau.

DTBN deutérié dans le méthanol.

Les échantillons ayant servi à faire les comparaisons sont :

| | | | |
|---|---|---|---|
| V 146 | DTBN | M/1000 | METHANOL |
| K 62 | DTBN deutérié | M/1000 | METHANOL |

La deutériation ne touche pas les fréquences électroniques, comme c'est le cas pour le TANO deutérié dans ce solvant. Le tableau 18 expose les résultats concernant ces comparaisons, toujours pour une température de 18-20°C. Le gain moyen est ici de 10% environ.

TABLEAU 18

COMPARAISON DU DTBN et du DTBN DEUTERIE DANS LE METHANOL

| | DTBN normal | DTBN deutérié | GAIN % |
|---|---|---|---|
| Fréquence électronique Haute MHz | 69,30 | 69,30 | |
| " " Basse " | 67,15 | 67,15 | |
| Saturation BF (Raie électronique haute) | | | |
| 10 mV eff. 5 watts V eff. | 3,1 | 3,3 | 6,5 |
| 25 " " 5 " " " | 7,6 | 8,1 | 6,5 |
| 50 " " 5 " " " | 12,5 | 14,0 | 12,0 |
| 100 " " 5 " " " | 15,7 | 18,0 | 14,6 |
| Saturation HF (Raie électronique haute) | | | |
| 0,5 watt 50 mVeff. V eff. | 3,0 | 3,3 | 10,0 |
| 1,0 50 " " " | 5,3 | 5,8 | 9,4 |
| 3,0 50 " " " | 11,1 | 11,8 | 6,3 |
| 5,0 50 " " " | 13,0 | 14,4 | 10,7 |
| Raies nucléaires | | | |
| 50 mV eff. 5 watts V eff. $\sigma$ | 11,4 9,4 | 12,6 9,4 | 10,5 |
| 100 " 5 " " " | 13,2 21,0 | 15,1 20,0 | 14,3 |

DTBN deutérié dans le dimétoxyéthane traité.

Fréquence de polarisation Basse = 63,80 MHz

Haute = 66,10 "

Le signal nucléaire mesuré sur l'échantillon K 63 est de 9 V eff. pour les conditions normales de mesure, ce qui est faible. Le TANO deutérié dans ce solvant donne un signal beaucoup plus important.

- FACTEUR DE POLARISATION RELATIF -

De façon à classer, par ordre croissant, les facteurs de polarisation obtenus, nous avons choisi comme référence la valeur du signal nucléaire délivré par une solution de TANO dans de l'eau. Dans le tableau 19, sont répertoriées la majorité des solutions mesurées. La place occupée par le Sel de FREMY est approximative, les mesures effectuées sur ce radical n'ayant pas été effectuées avec la même sonde. Néanmoins, la place que nous lui attribuons ne peut être que pessimiste pour une solution de fraîche fabrication.

TABLEAU 19

FACTEUR DE POLARISATION RELATIF.

| RADICAL | M/ | SOLVANT | Signal nucléaire V eff. | Facteur de polarisation relatif |
|---|---|---|---|---|
| Td | 1000 | DIETHYLENE GLYCOL | 1,1 | 0,069 |
| Td | " | ETHYLENE GLYCOL | 2,0 | 0,125 |
| Tn | " | CHLOROFORME | 2,3 | 0,144 |
| Tn | " | HEXANE 2,5 DIMETHYL | 6,5 | 0,406 |
| Tn | 800 | ETHER ETHYLIQUE | 7,0 | 0,437 |
| Tn | 1000 | BENZENE | 7,0 | 0,437 |
| Tn | 500 | HEPTANE | 7,0 | 0,437 |
| Td | 1000 | PROPANOL | 7,0 | 0,437 |
| Td | " | ACETONITRILE | 7,7 | 0,481 |
| DTBNd | " | DIMETOXYETHANE traité | 7,7 | 0,481 |
| Td | " | ORTHODICHLOROBENZENE | 7,8 | 0,487 |
| Td | " | METADICHLOROBENZENE | 8,0 | 0,500 |
| Td | " | ACETATE DE METHYLE | 8,2 | 0,512 |
| Tn | " | NONANE | 8,4 | 0,525 |
| Tn | 500 | ANHYDRIDE ACETIQUE | 9,0 | 0,562 |
| Tn | 1000 | CYCLOHEXENE | 9,7 | 0,606 |
| Tn | " | DIMETHYL FORMAMIDE | 10,0 | 0,625 |
| DTBNn | " | METHANOL | 10,0 | 0,625 |
| Tn | " | 2 METOXY ETHANOL | 10,3 | 0,644 |
| DTBNn | " | ACETONE | 10,5 | 0,656 |
| Tn | " | DIETOXYETHANE traité | 11,0 | 0,687 |
| Tn | 1000 | CUMENE | 11,5 | 0,719 |
| Tn | " | ACETATE D'ETHYLE | 12,0 | 0,750 |
| Td | " | ACETONE | 12,0 | 0,750 |
| Td | " | BENZENE | 12,3 | 0,769 |
| Td | " | ACETATE D'ETHYLE | 12,7 | 0,794 |
| DTBNd | " | METHANOL | 12,8 | 0,800 |
| Tn | " | ETHANOL | 13,0 | 0,812 |
| Tn | " | DIGLYME traité | 13,2 | 0,825 |
| Tn | " | METHANOL | 14,0 | 0,875 |
| Td | " | CHLOROBENZENE | 14,0 | 0,875 |
| Td | " | ETHANOL | 14,2 | 0,887 |
| Td | " | CYCLOHEXANE | 15,0 | 0,937 |
| Sel de FREMY | | EAU | 15,5 | 0,969 |
| Td | 1000 | ACETATE DE PROPYLE | 15,8 | 0,987 |
| Tn | 1600 | EAU | 16,0 | 1,000 |
| Tn | 1000 | DIMETOXYETHANE traité | 16,0 | 1,000 |
| Td | 1000 | METHANOL | 16,5 | 1,031 |
| DTBNn | " | EAU | 17,5 | 1,094 |
| Td | " | EAU | 18,5 | 1,156 |
| Td | " | DIMETOXYETHANE traité | 20,0 | 1,250 |
| DTBNd | " | EAU | 20,5 | 1,281 |

INSTABILITE DU TANO ET DU TANO DEUTERIE DANS CERTAINS SOLVANTS.

Dans les quelques solvants qui suivent, nous avons noté un affaiblissement ou une disparition à plus ou moins longue échéance du signal de RPE ou du signal nucléaire.

| | | |
|---|---|---|
| CHLOROFORME | Disparition | RPE et Nucléaire |
| CUMENE | Affaiblissement | Nucléaire |
| CYCLOHEXENE | Disparition | RPE et Nucléaire |
| DIGLYME traité | Affaiblissement | Nucléaire |
| DIISOBUTYLAMINE | Disparition | RPE |
| DIISOPROPYL CETONE | Disparition | RPE |
| DIMETOXYETHANE | Affaiblissement | RPE et Nucléaire |
| DIPROPYL AMINE | Disparition | RPE |
| n HEXENE 2 | Disparition | RPE |
| TETRALINE | Disparition | RPE et Nucléaire |
| TRIETYLAMINE | Aucun signal | RPE ni Nucléaire |
| XYLENE | Disparition | RPE |

Des impuretés dans ces solvants, ou une formation de péroxydes sont les causes probables de la destruction du radical.

CROISEMENT DE FREQUENCE.

Les fréquences électroniques des transitions haute et basse ont été mesurées pour une valeur du champ magnétique terrestre de 0,46 gauss environ (Mont-Rachais). La valeur du signal nucléaire total, correspondant à l'addition des signaux nucléaires partiels issus des deux solutions utilisées dans une sonde à double effet, sera optimale pour cette valeur de champ, si les deux fréquences électroniques sont exactement les mêmes.

Lorsque l'on se déplacera vers des zones où le champ magnétique sera plus intense, la perte de signal occasionnée par le déplacement des fréquences électroniques sera largement compensée par l'augmentation intrinsèque des signaux nucléaires. Il n'en ira pas de même pour les zones où le champ est plus faible, par exemple les zones équatoriales. Afin de limiter cette perte sur la valeur des signaux nucléaires, due à cet effet, il faut rendre optimale la superposition des signaux pour la valeur du champ terrestre la plus faible. Nous prendrons 0,3 gauss.

Dans d'autres expériences, on peut réaliser un croisement de fréquences pour des valeurs de champ plus élevées que celle du champ terrestre, tout en restant dans la gamme des champs faibles ($H < 5$ gauss). Ces problèmes sont différents. Nous allons tout d'abord traiter le cas du croisement des fréquences électroniques à 0,3 gauss pour des sondes de magnétomètres.

<u>Croisement à 0,3 gauss</u>.

Envisageons de déterminer les solutions définitives rentrant dans la composition d'une telle sonde, à partir des deux solutions, dont les fréquences sont compatibles, et dont les signaux nucléaires sont corrects :

A. TANO deutérié M/1000 DIMETOXYETHANE traité
pour 0,46 g Fha = 62,60 MHz
Fhb = 60,35 MHz

B. TANO deutérié M/1000 METHANOL
pour 0,46 g Fhb = 64,90 MHz
Fbb = 62,90 MHz

Ces deux solvants, auparavant utilisés avec du TANO normal, avaient leurs fréquences électroniques, haute (pour le DMEt) et basse (pour le Méthanol), qui se recoupaient mieux pour cette valeur de champ (Fha = 62,60 MHz, Fbb = 62,65 MHz).

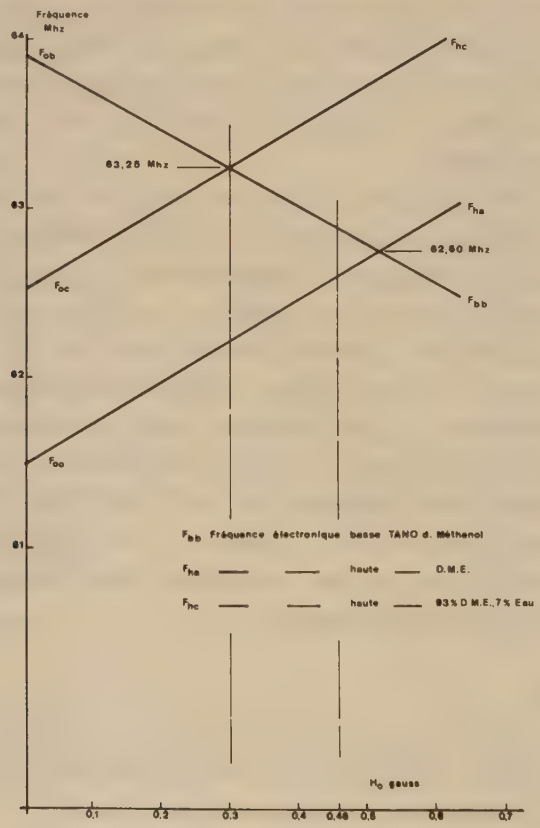
Dans la zone des champs très faibles, H < 1 gauss, nous avons vu (Chap. II) que l'on pouvait assimiler le diagramme des niveaux d'énergie d'un radical libre à des droites. Les variations, dans cette zone, des fréquences électroniques haute et basse pourront également être considérées comme linéaires.

La fréquence correspondant à l'écart en champ nul, pour chacune des solutions, est donnée par (Chap. V) :

$$Foa = \frac{62,60 + 60,35}{2} \simeq 61,47 \text{ MHz.}$$

$$Fob = \frac{64,90 + 62,90}{2} = 63,90 \text{ MHz.}$$

Connaissant ces valeurs Foa et Fob, ainsi que Fha et Fbb mesurées à 0,46 gauss, on peut tracer le diagramme de ces deux fréquences pour la zone des faibles champs qui nous intéresse particulièrement (figure 44). On remarque que pour ces deux solutions, le croisement s'effectue pour une valeur de champ plus haute que le champ local, à savoir 0,53 gauss.




- Figure 44 -
Croisement des fréquences électroniques pour une sonde de magnétomètre.

De façon à croiser ces deux fréquences à 0,3 gauss, nous avons choisi la solution qui consiste à relever la droite représentant Fha, car il est toujours souhaitable d'augmenter la fréquence de polarisation. Ce déplacement sera de 1,05 MHz. La figure 45 représente l'évolution de la fréquence de la transition haute d'une solution de TANO deutérié dans un mélange dimétoxyéthane-eau. La quantité d'eau nécessaire pour effectuer ce glissement est de 7% environ. Une quantité d'eau aussi faible n'est pas gênante pour le comportement des sondes aux basses températures (jusqu'à -40°C).

Le diagramme des fréquences électroniques des solutions employées actuellement dans les sondes de magnétomètres :

- TANO deutérié M/1000 93% DIMETOXYETHANE + 7% EAU
- TANO deutérié M/1000 METHANOL

est donné sur la figure 44 par les droites Fhc et Fbb.

Une sonde, équipée avec ces solutions, construite par la Compagnie des Compteurs, a été comparée à une sonde équipée d'une solution de TANO deutérié dans du DIMETOXYETHANE pur et du METHANOL. Ces résultats sont donnés par la figure 46.

Croisement pour H > 1 gauss.

Lorsqu'il s'agit d'obtenir un recoupement des fréquences pour une valeur de champ plus élevée, le calcul se fera à partir des expressions donnant les valeurs propres de l'hamiltonien définissant les niveaux d'énergie d'un radical libre en solution, dont le diagramme est donné au Chapitre II, figure 6.

Ces expressions sont données par LANDESMAN [33]. Exprimées en fréquence, nous aurons :

$$A = -\frac{Fo}{6} + \frac{3}{2} Fk\, H + \frac{Fo}{2}(1 + x)$$

$$B = -\frac{Fo}{6} + \frac{1}{2} Fk\, H + \frac{Fo}{2} r$$

$$C = -\frac{Fo}{6} - \frac{1}{2} Fk\, H + \frac{Fo}{2} \rho$$

$$D = -\frac{Fo}{6} - \frac{3}{2} Fk\, H + \frac{Fo}{2}(1 - x)$$

$$E = -\frac{Fo}{6} - \frac{1}{2} Fk\, H - \frac{Fo}{2} \rho$$

$$F = -\frac{Fo}{6} + \frac{1}{2} Fk\, H - \frac{Fo}{2} r$$

avec :

$$x = \frac{(Fs - Fk)H}{Fo}$$

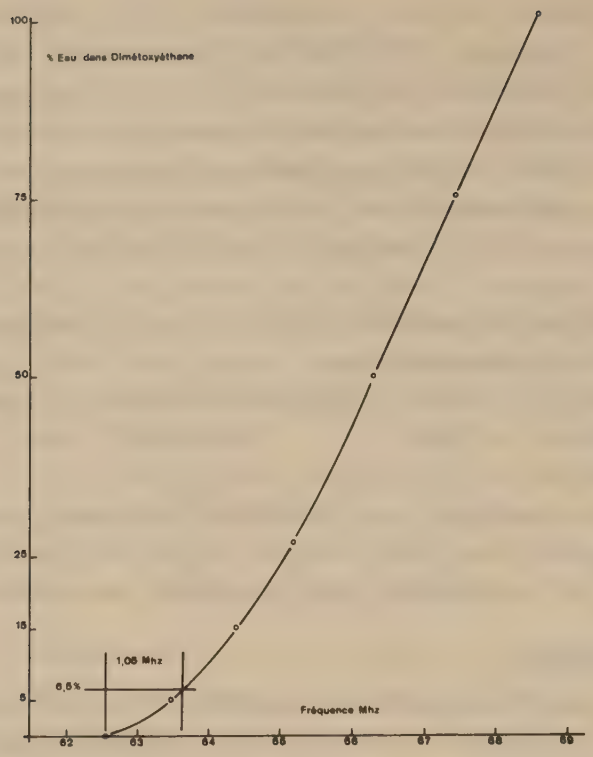
$$r^2 = 1 + \frac{2x}{3} + x^2$$

$$\rho^2 = 1 - \frac{2x}{3} + x^2$$

et la notation :

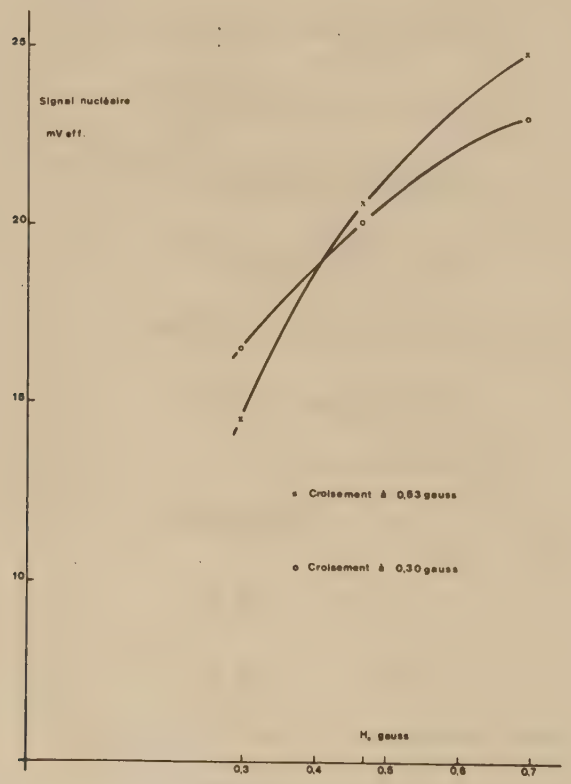
A, B, C, D, E, F : Niveaux de la figure 6,

Fo Fréquence correspondant à l'écart en champ nul,




- Figure 45 -

TANO deutérié dans un mélange Eau-Dimétoxyéthane.
Evolution de la raie électronique haute.




- Figure 46 -

Influence de la valeur du croisement des fréquences électroniques.

Fs Fréquence de résonance de l'électron dans un champ de 1 gauss,

Fk Fréquence de résonance du noyau de l'azote dans un champ de 1 gauss,

La fréquence de résonance du noyau d'azote, pour un champ magnétique unité est de :

$$Fk = 0{,}31 . 10^{-3} \text{ MHz.}$$

En ce qui concerne Fs, une très légère correction est apportée par le fait que le facteur de LANDE de l'électron non apparié d'un radical nitroxyde n'est pas exactement égal à celui d'un électron libre. Dans le cas du TANO, le facteur g varie entre -2,0055 et -2,0062 suivant le solvant employé [39]. Nous prendrons pour g une valeur moyenne de -2,0058, ce qui donne, pour 1 gauss :

$$Fs = 2{,}807 \text{ MHz.}$$

Dans la zone des champs faibles, les termes où Fk est en facteur sont négligeables. Pour un champ de 5 gauss, ils apportent une correction inférieure à $2^{o}/oo$. De même, on peut écrire :

$$x \simeq \frac{Fs\ H}{Fo}$$

Il faut établir la valeur de champ pour laquelle la fréquence haute d'une solution A sera identique à celle de la fréquence basse d'une deuxième solution B.

La fréquence haute, Fh, est donnée par la différence de fréquence entre les niveaux A et F de la solution A. La fréquence Fo de cette solution étant la plus basse, nous la noterons F-.

La fréquence basse, Fb, est donnée par la différence de fréquence entre les niveaux D et E de la solution B, et la fréquence Fo de cette solution étant la plus haute, nous la noterons F+.

$$F_H = \frac{F-}{2} + mH + \frac{F-}{2}\sqrt{1+n\frac{H}{F-} + p\frac{H^2}{F_-^2}} \qquad (8)$$

$$F_B = \frac{F+}{2} - mH + \frac{F+}{2}\sqrt{1-n\frac{H}{F+} + p\frac{H^2}{F_+^2}} \qquad (9)$$

avec :

$$m = \frac{Fs}{2}$$

$$n = \frac{2Fs}{3}$$

$$p = F_s^2$$

En champ faible, on peut, en première approximation écrire :

$$1 \gg \frac{nH}{F\pm} + p\frac{H^2}{F_{\pm}^2}$$

En posant :

$$\frac{nH}{F\pm} - p\frac{H^2}{F_{\mp}^2} = \varepsilon$$

et en remplaçant dans les expressions (8) et (9)

$$(1 + \varepsilon)^{1/2}$$

par le développement limité, on obtient :

$$FH = F- + H\left(m + \frac{n}{4}\right) + \frac{H^2}{4F-}\left(p - \frac{1}{4}n^2\right) \qquad (10)$$

$$F_B = F+ - H\left(m + \frac{n}{4}\right) + \frac{H^2}{4F+}\left(p - \frac{1}{4}n^2\right) \qquad (11)$$

Au croisement des fréquences, Fh = Fb pour la valeur du champ magnétique :

$$Hc = \frac{\sqrt{1 + \frac{(F+ - F-)^2}{F+.F-}\,\frac{B}{A^2}} - 1}{\frac{B}{A}.\frac{F+ - F-}{F+.F-}} \qquad (12)$$

avec :

$$A = m + \frac{n}{4}$$

$$B = \frac{1}{4}\left(p - \frac{1}{4}n^2\right)$$

Prenons l'exemple des deux solutions :

A. TANO deutérié M/1000 CYCLOHEXANE

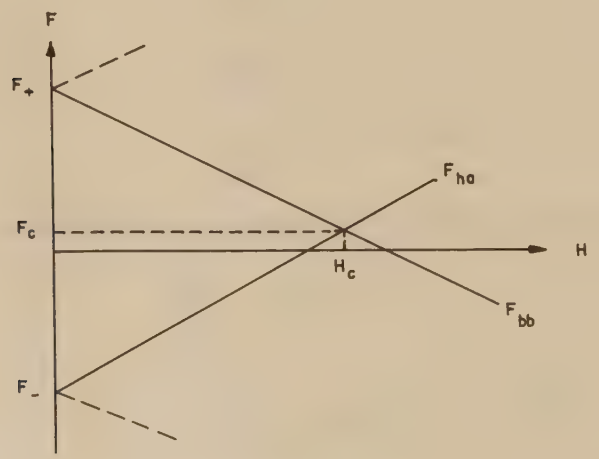
Fha = 61,25 MHz ± 0,1 MHz
Fba = 59,25 MHz ± 0,1 MHz } 0,46 gauss

F- = 60,25 MHz

B. DTBN deutérié M/1000 EAU

Fhb = 73,25 MHz ± 0,1 MHz
Fbb = 71,50 MHz ± 0,1 MHz } 0,46 gauss

F+ = 72,325 MHz




- Figure 47 -

La relation (12) donne la valeur du champ Hc :

$$Hc \simeq 3{,}217 \text{ gauss}$$

Et la fréquence de polarisation sera donnée par l'une ou l'autre des expressions (10), (11) :

$$Fc \simeq 66{,}57 \text{ MHz}$$

La précision de la détermination des fréquences F+ et F- est d'environ 1,5%. Un calcul d'erreur montre que :

$$\frac{\Delta Hc}{Hc} \simeq \frac{2\,\Delta F}{F+ - F-}$$

ce qui, pour cet exemple, donne une précision de l'ordre de 0,2% sur la valeur de Hc. Cette grande précision n'est pas justifiée en pratique. On peut alors, pour calculer Hc faire une deuxième approximation qui consiste à négliger les termes $\frac{H^2}{4F\pm}\left(p - \frac{1}{4}n^2\right)$ des expressions (10) et (11). L'expression simplifiée de Hc est :

$$Hc = \frac{F_+ - F_-}{2\left(m+\frac{n}{4}\right)}$$

qui donne, pour l'exemple choisi :

$$Hc \simeq 3{,}22 \text{ gauss}$$

La précision fournie par cette dernière relation est très suffisante dans la pratique.

# CONCLUSIONS

La sonde du magnétomètre, depuis l'époque (1957-1963) où elle était équipée d'une solution aqueuse de Sel de FREMY, a subi une constante évolution.

L'apparition de nouveaux radicaux libres stables a permis, dans un premier temps, de doter la sonde à simple effet d'une solution autorisant un fonctionnement convenable dans une gamme de température nettement plus étendue. La solubilité de ces radicaux dans un très grand nombre de solvants a permis ensuite de dégager peu à peu les deux meilleures solutions radicalaires pouvant être incluses dans la sonde à double effet. Puis, le TANO, radical choisi pour l'ensemble de ses qualités, a été avantageusement remplacé par le TANO deutérié. La superposition des fréquences de transition a été fixée à 0,3 gauss par le choix des solutions que nous trouvons actuellement dans les sondes :

- TANO deutérié M/1000 93% Dimétoxyéthane traité + 7% d'Eau.
- TANO deutérié M/1000 Méthanol

Depuis 1968, la conception globale de la sonde a, également, été profondément remaniée. Les modifications apportées vont dans le sens de la simplification, afin d'assurer une industrialisation plus facile [52]. En 1969, A. SALVI et H. GLENAT [53] font franchir à la sonde le dernier pas important de son évolution. L'amélioration de la forme des bobinages, l'emplacement plus judicieux de ceux-ci par rapport aux flacons contenant les solutions, le fait de placer cet ensemble à l'intérieur de la cavité HF permettent d'obtenir une sonde isotrope, de volume relativement faible, délivrant un bon signal nucléaire pour une consommation convenable [54].

Les caractéristiques principales de cette sonde, associée à son "Amplificateur de Boucle", sont :

- Gamme de champ magnétique couverte : 0,25 - 0,8 gauss,
- Plage de fonctionnement
  sans commutation : 0,08 g (8000 $\gamma$) en moyenne,
- Rapport signal/bruit
  (Température ambiante) : $\geq$ 20
- Température de fonctionnement : -40 à 75°C.

Les applications du magnétomètre, à l'heure actuelle, sont de plus en plus nombreuses. Cet appareil, ainsi que ceux dérivés de ses principes [35], ont permis de mener à bien de nombreux travaux, [55 à 58], apportant ainsi l'aide de la magnétométrie des champs faibles à d'autres disciplines.

La recherche de solvants encore mieux adaptés aux sondes se poursuit. Si l'on veut augmenter le facteur de polarisation dynamique obtenu pratiquement, estimé actuellement à environ 1500, il faudrait pouvoir utiliser des radicaux libres ayant un écart hyperfin plus élevé que les nitroxydes cites ici, et doués de raies électroniques très fines.

Les mesures effectuées sur de nombreux couples radical-solvant ont également apporté une meilleure connaissance des paramètres régissant la polarisation dynamique en champ magnétique faible.

REFERENCES


[1] Propagation des ondes radioélectriques dans l'environnement terrestre.
1er Fascicule. CNET. Division des prévisions ionosphériques.

[2] GRIVET P., BENDER P.L.
Mesure des champs magnétiques faibles, du type champ terrestre.
Rapport à la Commission VII de la XII° Assemblée de l'URSI. Londres,
12 septembre 1960.

[3] GRIVET P.
Mesure des champs magnétiques faibles, du type champ terrestre.
Bulletin AMPERE, 9 (1960), 567-620.

[4] COLE G.H.A.
The earth and its magnetic field,
Sciences Progress, 1957, (45) 180, 628-645.

[5] CHAPMAN S.,
The earth magnetism,
METHUEN, Londres.

[6] CHAPMAN S., BARTELS J.
Geomagnetism,
CLARENDON Press, Oxford, 1951.

[7] BONNET G.
Théorie d'une métrologie du champ magnétique terrestre basée sur la résonance
de noyaux atomiques polarisés.
Thèse Sciences Physique, Grenoble, 1961.

[8] BLAQUIERE A., BONNET G., GRIVET P.
Magnétomètres à MASER et à oscillateur de spins.
Electronique quantique, 3° Conférence internationale,
DUNOD, Paris, 1964.

[9] LE BORGNE E., LE MOUEL J.
Magnétomètres à protons,
Institut de physique du Globe.
Faculté Sciences Université de Paris, Note n° 2, juillet 1964.

[10] BONNET G.
Possibilités nouvelles des magnétomètres à protons.
Annales de Géophysique.
18-1 1962 62- 91
18-2 1962 150-178.

[11] HOCHSTRASSER G.
Détermination de forme et de largeur de raies très fines en résonance magnétique nucléaire.
Thèse Sciences Physique, Genève, 1960.

[12] PACKARD M., VARIAN R., BLOOM A., MAUSER D.
Free nuclear induction in the earth's magnetic field.
Phys. Rev., 93, 1954, 941.

[13] BACONNIER Y.
Etude et réalisation d'un magnétomètre à précession libre nucléaire.
Thèse Ing. Dr. Grenoble, 1960.

[14] SCRIPOV F.I.
Dokl. Akad. Nauk. URSS, 22, 1958, 988.

[15] BENOIT G.H.
Un MASER à résonance magnétique nucléaire.
Thèse Sciences Physique, Paris
Annales de Physique, 1959, 1440-1483.

[16] SOLOMON I.
Théorie de l'auto-oscillateur nucléaire utilisé pour la mesure du champ magnétique terrestre.
Note CEA, n° 346, 1961.

[17] FREYCENON J., SOLOMON I.
Magnétomètre à champ terrestre utilisant la résonance paramagnétique nucléaire avec polarisation dynamique des noyaux.
Onde Electrique, XL, n° 402, 1960, 590-601.

[18] BONNET G., SERVOZ-GAVIN P.
Méthode de mesure des champs faibles par précession libre avec pompage électronique.
Bulletin AMPERE, 9° année, 1960, 629-633. (Colloque AMPERE, Pise).

[19] ROCHET A., SERVOZ-GAVIN P.
Magnétomètre terrestre transistorisé à précession libre avec pompage électronique.
Note EL/RM, CEN Grenoble, 1961.

[20] KASTLER A.
Quelques suggestions concernant la production optique et la détection optique d'une inégalité de population des niveaux de quantification spatiale des atomes. Application à l'expérience de STERN et GERLACH et à la Résonance Magnétique.

20suite Journal de Physique. Le Radium, 1950, 11, 255.

[21] COHEN-TANNOUDJI C., DUPONT-ROC J., HAROCHE C., LALOE F.
Diverses résonances de croisement de niveaux sur des atomes pompés optiquement en champ nul.
II. Application à la mesure des champs faibles.
Revue de Physique Appliquée, T.5, n° 1, Février 1970.

[22] MEILLEROUX J.L.
Progrès récents sur le magnétomètre à vapeur de césium type asservi.
Revue de Physique Appliquée, T.5, n° 1, février 1970.

[23] SALVI A.
Magnétomètre absolu à résonance magnétique nucléaire.
Thèse Grenoble, 1961.

[24] R. FREYMANN, M. SOUTIF,
La spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie.
DUNOD, Paris.

[25] LAZAREW, SCHUBNIKOV,
Physikalische Zeitschrift der Soviet Union, 1937, T 11, 445.

[26] J.H. SANDERS,
The Fundamental Atomic Constant,
Oxford University Press, 1961.

[27] BENDER, DRISCOLL,
A free precession determination of the proton gyromagnetic ratio.
IRE. Trans. on Instr., 1958, T I.7, 176-180.

[28] R. GABILLARD,
La Résonance Paramagnétique Electronique. Chap. II, CNRS.

[29] Y. AYANT,
La Résonance Paramagnétique Electronique. Chap. III, CNRS.

[30] J.G. THEOBALD,
Contribution à l'étude de la résonance et de la relaxation paramagnétique électronique.
Thèse Sc. Phys. Besançon, 1962.
Ann. Phys. T.7, 1962, 585-621.

[31] A.W. OVERHAUSER,
Polarization of Nuclei in Metals.
Phys. Rev., 1953, 92.2, 411-415.

[32] A. ABRAGAM,
OVERHAUSER Effect in non Metals,
Phys. Rev., 1955, 98.6, 1729-1735.

[33] A. LANDESMAN,
Etude de la relaxation d'un ion paramagnétique par observation des signaux de résonance magnétique.
J. de Phys. Le Rad., 1959, T. 20, 937-948.

[34] I. SOLOMON,
Augmentation des signaux de résonance nucléaire par polarisation dynamique.
J. de Phys. Le Rad., 1958, T. 19, 11, 837-839.

[35] F. ROBACH,
Mesure différentielle du champ magnétique terrestre par résonance magnétique nucléaire.
Thèse Ing. Dr. Grenoble, 1966.

[36] A. SALVI, R. BESSON, H. GLENAT, P. RAFFINI, F. ROBACH,
Tête de mesure pour magnétomètre à résonance magnétique nucléaire compensant les champs électromagnétiques extérieurs.
Note d'Etude EL/MA n° 1, 10.4.1964.
LETI, CEN Grenoble.

[37] BRIERE R.,
Synthèse et études spectroscopiques de radicaux libres pipéridiniques et d'un biradical stable, du type nitroxyde.
Thèse 3° cycle, Grenoble, 1965.

[38] LEMAIRE H., RASSAT A.,
Structure hyperfine due à l'azote dans les radicaux nitroxydes.
Rapport CEA, TP, 2577.
Journal de Chimie Physique, T. 61, 1964, 11-12, 180-86.

[39] LEMAIRE H.,
Etude par spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique de monoradicaux et de biradicaux nitroxydes.
Thèse Sc. Phys., Grenoble, 1966.

[40] LEMAIRE H., RASSAT A.,
Radicaux nitroxydes par voie chimique.
Journal de Chimie, 1964, 1576-77.

[41] LEMAIRE H., RASSAT A.,
Résonance Paramagnétique Electronique de nouveaux radicaux libres stables obtenus par voie chimique.
Rapport CEA, TP - 2578.

[42] SOUTIF M.,
Etude de la Résonance Paramagnétique Electronique dans les radicaux libres organiques.
Journal de Chimie Physique, T. 61, 11-12, 1964.

[43] BESSON R., LEMAIRE H., RASSAT A., SALVI A., SERVOZ-GAVIN P.,
Radicaux libres stables en solution pour polarisation dynamique en champ faible.
12° Colloque AMPERE, Bordeaux, 1963, 327-333.

[44] BRIERE R.,
Etude de la conformation et de la stabilité de radicaux libres nitroxydes.
Thèse Sc. Phys. Grenoble, 1969.

[45] SALVI A.,
Perfectionnements apportés aux magnétomètres à Résonance Magnétique Nucléaire à pompage électronique.
Revue de Physique Appliquée, T.5, 2-1970, 131-134.

[46] BESSON R., VINCENDON M.,
Traitements spéciaux des solvants utilisés pour le magnétomètre à Résonance Magnétique Nucléaire.
Note LETI/70-1967. CEN Grenoble.

[47] CHIARELLI R.,
Thèse 3° Cycle, Grenoble 1973.

[48] BESSON R.,
Mesures de raies nucléaires de radicaux libres organiques.
Note Technique EL/215, Service Electronique CEN Grenoble, 1963.
Mesures physiques sur des radicaux libres en solution par spectrométrie radio-fréquence en champ faible.
Note Technique EL/MA n° 299, Service Electronique, CEN Grenoble, 1965.

[49] SERVOZ-GAVIN P.,
Magnétomètre à précession libre avec pompage électronique.
Note laboratoire RM. CEN Grenoble, 1960.

[50] BESSON R., CHIARELLI R., SALVI A., VINCENDON M.,
Amélioration apportée au coefficient de polarisation dynamique par la deutériation du TANO.
Note LETI/MA - 69 - 1426, CEN Grenoble, 1969.

[51] ALBERT G.
Tenue du TANO dans différents solvants fluorés.
Note Technique n° 23. Laboratoire de COP. CEN Grenoble, 1964.

[52] MIQUEL R.
Performances obtenues avec les nouveaux magnétomètres à Résonance Magnétique Nucléaire utilisant la polarisation par pompage électronique.
Revue de Physique Appliquée, T.5, n° 1, 1970.

[53] GLENAT H., SALVI A.,
Magnétomètres à Résonance Magnétique Nucléaire.
Brevet EN 702 7009, 1970.

[54] SALVI A.,
Magnétomètre à Résonance Magnétique Nucléaire par pompage électronique à double effet.
Colloque International sur l'Exploitation des océans. Bordeaux, 1971.

[55] CHIRON G.
Discrimination d'anomalies magnétiques distribuées par un dipole défini.
Thèse Ing. Dr, Grenoble, 1969.

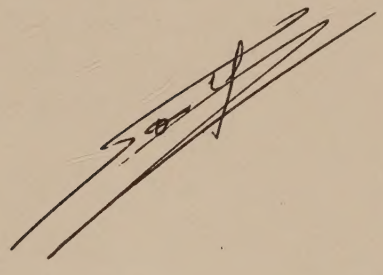
[56] ROBACH F., SALVI A.,
Adaptation du magnétomètre à Résonance Magnétique Nucléaire à la prospection aéroportée.
Note LETI/MA 71-323, 1971, CEN Grenoble.

[57] SALVI A.,
Localisation d'une cavité karstique par des mesures magnétiques statiques.
Note LETI/MA 70-268, 1970, CEN Grenoble.

[58] LEMERCIER D.
Application de la magnétométrie à l'archéologie.
Note LETI/MA 72-708, 1972, CEN Grenoble.

*Manuscrit reçu le 14 novembre 1973*

Vu et permis d'imprimer

Grenoble, le

Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale